

Université de Neuchâtel — Faculté des Sciences

**ISOMERIE GEOMETRIQUE DANS LES
COMPLEXES OCTAEDRIQUES.
ETUDE DE COMPLEXES
COBALT(III) DIAMINOTRICARBOXYLATES**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

CLAUDE-ALAIN BERNHARD

ingénieur chimiste diplômé de

l'Ecole polytechnique fédérale

de Zurich

pour l'obtention du grade de

Docteur ès Sciences

Institut de chimie
de l'Université de
Neuchâtel

Février 1975

Université de Neuchâtel — Faculté des Sciences

**ISOMERIE GEOMETRIQUE DANS LES
COMPLEXES OCTAEDRIQUES.
ETUDE DE COMPLEXES
COBALT(III) DIAMINOTRICARBOXYLATES**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

CLAUDE-ALAIN BERNHARD

ingénieur chimiste diplômé de

l'Ecole polytechnique fédérale

de Zurich

pour l'obtention du grade de

Docteur ès Sciences

Institut de chimie
de l'Université de
Neuchâtel

Février 1975

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Isométrie géométrique dans les complexes
octaédriques. Etude de complexes
cobalt(III) diaminotricarboxylates.

de Monsieur Claude Bernhard

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs les professeurs K. Bernauer,
S. Fallab (Bâle) et F.P. Emmenegger
(Fribourg)

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 6 mars 1975

Le doyen :

Willy Form



Willy Form

A Claudine

et aux "peanuts" de
notre maisonnée

qui tous ont eu leur part
dans l'accomplissement de
ce travail



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555009_0024

Remerciements

Au cours de la longue période sur laquelle s'est étendu le présent travail, j'ai contracté auprès de mon directeur de thèse, M. le prof. BERNAUER, une dette de reconnaissance dont il serait vain d'espérer m'acquitter jamais. Par son exemplaire patience, par sa disponibilité bienveillante et cordiale autant que par les innombrables suggestions avisées et les informations précieuses dont il a émaillé nos entretiens, il m'a prodigué un enseignement d'une richesse inestimable, tant sur le plan humain que sur le plan professionnel. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et forme le voeu de me montrer digne de ses enseignements.

Je remercie également MM. les prof. FALLAB et EMMENEGGER d'avoir accepté de faire partie du jury et je salue avec une pointe d'embarras la diligence qu'ils ont mise à examiner l'assez volumineux manuscrit.

Je remercie en outre M. le prof. JACOT-GUILLARMOD de m'avoir accueilli comme assistant dans ses laboratoires lors de mon arrivée à Neuchâtel.

J'exprime aussi ma gratitude à tous ceux et à toutes celles qui m'ont apporté leur aide ou leurs conseils, que ce soit dans le cadre de la présente thèse ou dans mes activités comme membre du personnel de cet institut. Je citerai en particulier M. le prof. VONDERSCMITT, à qui je dois des informations utiles et de stimulantes discussions. Je voudrais remercier aussi mes collègues du département inorganique de leur compréhension et de leur attitude dynamique et constructive. Ma reconnaissance va également aux étudiants que j'ai connus comme assistant, tant il est vrai que l'enrichissement humain que je leur dois est hors de comparaison des quelques rudiments professionnels que j'ai pu leur transmettre.

J'adresse également mes remerciements à MM. H. SURER et P.-O. DROZ, dont les travaux de diplôme m'ont été un apport précieux dans l'accomplissement du présent travail. Je remercie aussi du soin qu'ils ont apporté à leurs travaux

Mme J.-M. JEANNERET-ROSSELET et M. P.-A. BERGER.

Je désire aussi remercier Mlles C.-D. RUEDIN et, surtout, A. NEUENSCHWANDER qui, au cours de leur apprentissage, ont contribué dans une mesure parfois substantielle à l'acquisition de résultats expérimentaux.

J'exprime en outre mes remerciements au groupe de recherche de la maison LONZA ainsi qu'à la section analytique du département organique de cet institut pour les nombreux résultats analytiques qu'ils m'ont fournis.

Ma gratitude chaleureuse va à M. le Dr P. MOSER, de la maison CIBA-GEIGY, Bâle, qui m'a aimablement donné accès au spectropolarimètre et à M. K. JEKEL qui m'a patiemment initié à sa manipulation et m'a aidé lors des mesures de spectres CD et ORD.

Je tiens à associer ma femme Claudine à ces remerciements. Par son irremplaçable et dactylographique assistance dans la préparation du manuscrit et, plus encore sans doute, par le climat chaleureux et vivifiant qu'elle sait faire régner, elle a participé de manière déterminante à l'achèvement de cette thèse.

"Tant crie l'on Noël qu'il vient", s'il faut en croire la Ballade des Proverbes, et les années que ce travail a couvertes n'ont pu qu'alourdir encore mes dettes de gratitude et allonger la liste de mes créanciers. A tous ceux donc que je ne peux citer nommément et qui de près ou de loin ont contribué à cette thèse, je ne puis que dire, en saluant leur longue patience ... et en maltraitant encore un peu Villon,

"Je crie à toutes gens mercy"

TABLE DES MATIERES

	page
Abréviations et symboles	-
1. Isométrie géométrique dans les complexes octaédriques	1
2. Recherche entreprise	
2.1. Enoncé du problème	59
2.2. Isométrie géométrique dans les complexes octaédriques inertes d'aminopolycarboxylates, aperçu bibliographique	60
3. Hydrolyse des halogénocomplexes	
3.1. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$	73
3.2. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$	78
3.3. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$	84
3.4. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$	92
3.5. Hydrolyse catalysée par Hg^{2+} et Ag^+	96
4. Etude chiroptique des aquocomplexes	
4.1. Racémisation de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$	101
4.2. Stabilité configurationnelle de $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$	105
4.3. Interconversions et mutarotation dans le système $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$	108
5. Mesures potentiométriques dans le système $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$	
5.1. Constantes d'équilibre entre formes sex-dentées et quinquédentées	131
5.2. Etude de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ au pH-stat	134
5.3. Examen des produits obtenus dans le système $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ au pH-stat	137

6.	Discussion des résultats	
6.1.	Hydrolyse spontanée des halogénocomplexes	145
6.2.	Hydrolyse catalysée de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$	149
6.3.	Stéréochimie des aquocomplexes	156
6.4.	Conclusions	173
7.	Partie expérimentale	177
8.	Résumé	187
9.	Bibliographie	189

Abréviations et symboles

Ligands

Outre les ligands pour lesquels des abréviations usuelles ont été utilisées (en, pn, bipy, phen, EDTA, PDTA, aminoacides), les ligands suivants sont mentionnés à plusieurs reprises :

Meen	N-méthyléthylènediamine
EN3A	éthylènediamine-N,N,N'-triacétate
HETA	N-hydroxy-2 éthyléthylènediamine-N,N',N'-triacétate
META	N-méthyléthylènediamine-N,N',N'-triacétate
IDA	iminodiacétate
MIDA	N-méthyliminodiacétate
EDDA	éthylènediamine-N,N'-diacétate
u-EDDA	éthylènediamine-N,N-diacétate

Complexes de HETA

$[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ mélange des particules dérivées de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$:
quinquédentées : $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}] + [\text{Co}(\text{HETA})\text{OH}]^-$
sexdentées : $[\text{Co}(\text{HETA})] + [\text{Co}(\text{OETA})]^-$
Le groupe alcool est coordonné dans $[\text{Co}(\text{HETA})]$, le groupe alcoolate dans $[\text{Co}(\text{OETA})]^-$.

Sauf spécification expresse, l'hétéroligand (H_2O , OH^- , ROH , RO^-) est présumé se trouver dans le plan défini par le métal et les deux azotes de HETA (isomères équatoriaux)

Notation des configurations absolues

Les configurations des complexes et les conformations des cycles de chélation sont indiquées conformément aux règles IUPAC (Inorg.Chem. 9, 1 (1970))

1. ISOMERIE GEOMETRIQUE DANS LES COMPLEXES OCTAEDRIQUES

Par structure d'un édifice de coordination, on entend un réseau géométrique défini, en certains points précis duquel se placent des substituants. Cet édifice peut être réduit à une abstraction géométrique et, généralement, ramené à la combinaison d'un squelette présentant un haut degré de symétrie et d'une séquence de distribution des substituants, considérés comme des objets ponctuels [1][2] définissant le polyèdre de coordination.

Les ligands pluridentés sont des enchaînements de substituants, ramifiés ou non, dont le squelette limite généralement le nombre de séquences possibles pour un ensemble de substituants dans une structure donnée. Les liens unissant les points de coordination dans le polyèdre chélaté ainsi formé peuvent également se réduire à un symbole géométrique élémentaire, dans le cas le plus simple à une ligne coïncidant avec une arête du polyèdre de coordination ou avec une succession d'arêtes. Ce schématisme a permis de donner une nomenclature simple et univoque des configurations absolues des chélates octaédriques [3][4], bien que certaines structures échappent à ce formalisme dans lequel la chiralité du système géométrique ne résulte que de la sommation des chiralités des paires d'arêtes de chélation non concourantes et non coplanaires. Les ponts qui unissent ces arêtes ainsi que les liaisons de leurs extrémités avec le centre de coordination ne sont pas pris en considération. En d'autres termes, les substituants limitant chacune des deux arêtes d'une paire chirale sont tenus pour équivalents. La solution proposée [4] pour résoudre le cas de la structure I ne s'applique pas aux structures ramifiées II et III:



I



II



III

"Les cycles de chélation terminaux forment une paire gauche Λ " [4]

En outre ce système ne s'applique pas sans convention spéciale aux ligands bifurqués, comme nous appellerons les ligands ramifiés en dehors des positions de coordination. Les problèmes de la représentation de la stéréoisométrie ont été abordés à maintes reprises (voir p. ex. les travaux de MUETTERTIES [5][6] ou de GIELEN [7] et les références y contenues). Le recours à un polyèdre régulier s'explique par des raisons de symétrie, ouvrant la voie à des représentations matricielles ou topologiques dans lesquelles il doit être possible d'élaborer une "algèbre" de la stéréoisométrie et des interconversions entre isomères. Sans recourir à un formalisme aussi élaboré, car l'octaèdre n'offre que peu de permutations (30 termes) pour 6 objets placés à ses sommets, il nous a paru légitime de dresser une liste des isomères géométriques de l'octaèdre de coordination en portant l'accent sur les variations des ligands. Le choix de l'octaèdre comme structure de référence ne devrait pas requérir de justification particulière.

Nous nous limitons donc à des complexes réduits à un schéma géométrique, inertes et mononucléaires et de constitution connue. En cas d'ambiguïté, nous adoptons un formalisme qui permet de distinguer les antipodes optiques des substituants chiraux. Pour dresser cette liste, nous définirons par donneur un point du "ligand" par lequel ce dernier est fixé au centre de coordination. Ce terme recouvre donc l'identité chimique et physique de l'atome coordinateur et l'ensemble des propriétés qui le différencient de ses éventuels congénères dans un ligand donné: substituants portés par l'atome coordinateur lui-même ou par les membres non coordinateurs d'un cycle de chélation dont il fait partie, le cas échéant configuration absolue d'un ou de plusieurs de ces substituants, etc. Les ligands se trouveront caractérisés par un symbole d'identité formé par juxtaposition des symboles des donneurs ou, pour les ligands cycliques, par les propriétés de symétrie de leur projection plane, assorties au besoin d'une spécification.

Exemples :

NH_3 , Cl^- , H_2O , ...

Symboles: A, B, C, ...

oxalate, bipyridyle

(aa), (bb)

glycinate, $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

(ab), (cd)



$\text{D}_{2h}(\text{b})$

Nous attribuons des majuscules aux ligands unidentés et des minuscules aux donneurs de ligands pluridentés. Pour les ligands chiraux, nous désignons par R,S et r,s arbitrairement les paires d'antipodes optiques.

Exemples:

R- et S-diamino-1,2 propane

(ar), (as)

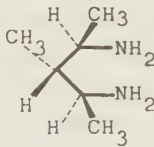
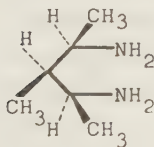
RR- et SS-diamino-2,3 butane

(rr), (ss)

méso = RS-diamino-2,3 butane

(rs)

Les ligands méso pseudo-asymétriques peuvent tous être ramenés à des ligands méso achiraux simples. Si plusieurs formes méso entrent en jeu, il y a lieu de leur attribuer des symboles différents, p.ex.:



(rs), (r's')

Nous procédons en outre à certaines restrictions dans le choix des ligands considérés:

1. Le pôle coordinateur des ligands ambivalents est réputé connu. Par exemple, NO_2^- et ONO^- ne se verront pas attribuer le même symbole.
2. L'axe de la liaison centre-donneur ne comporte pas de restriction rotatoire. En d'autres termes, les ligands unidentés achiraux sont considérés comme cylindriquement symétriques.

3. Un cycle de chélation unique, défini par deux donneurs et le centre de l'octaèdre, ne peut joindre deux positions opposées (trans) de coordination.
4. Le squelette des cycles de chélation est supposé plan.
5. Sauf spécification expresse, nous admettons que les donneurs sont de configuration labile dans le ligand libre et ne manifestent pas de stéréosélectivité.
6. Nous excluons de la présente énumération les ligands ramifiés dans lesquels un donneur porte plus de 3 bras coordinateurs, sauf dans les ligands à squelette spirannoïde ou polycyclique.

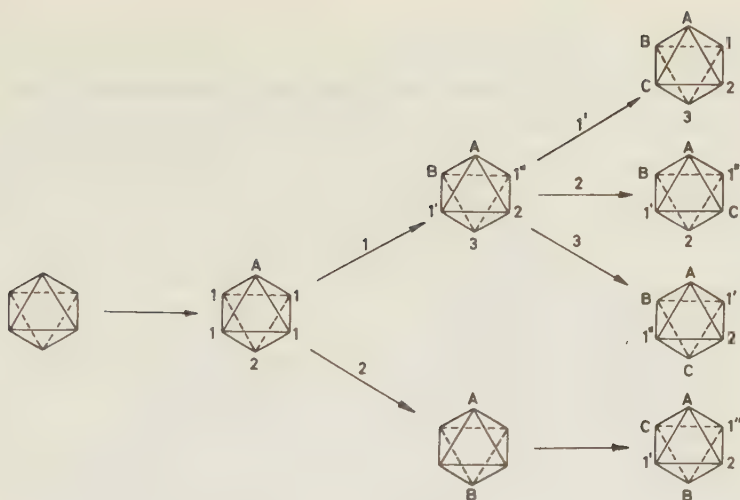
Ces restrictions appellent les commentaires suivants:

Les règles 1., 2. et 4. excluent l'isomérisie de coordination, l'atropo-isomérisie et l'isomérisie de conformation des critères de distinction entre complexes de même formule brute.

La règle 3. limite en quelque sorte la taille des cycles de chélation à 8-9 membres. Quelques exceptions sont cependant connues dans lesquelles un "pont" coiffe deux positions trans, mais avec des ligands de taille réduite le nombre de coordination n'atteint plus 6, par suite d'encombrement stérique.

En outre, les systèmes biologiques comptent de nombreux exemples de cycles de chélation de taille beaucoup plus élevée (voir p.ex. [8]). Il nous paraît licite d'estimer que dans l'un et l'autre cas, comme d'ailleurs avec des ligands polyfonctionnels macromoléculaires de synthèse, l'octaèdre rigide ne peut plus être considéré comme modèle primaire convenable de l'environnement géométrique de l'ion central.

L'isomérisie géométrique au sens large résulte de la possibilité de placer un donneur en des positions non équivalentes du polyèdre de coordination. Les propriétés de symétrie de l'édifice avant l'introduction de ce donneur définissent des classes de positions équivalentes. Pour le placement de trois donneurs différents A, B et C dans un octaèdre de coordination, on obtient par exemple le schéma suivant, dans lequel les chiffres 1, 2 et 3 désignent des positions équivalentes.

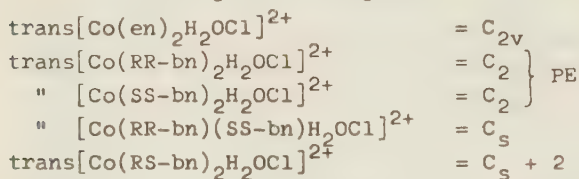
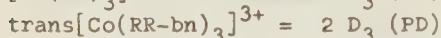
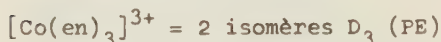


Les schémas ne possédant qu'un plan de symétrie sont prochiraux. Si l'on place un nouveau substituant dans une position extérieure à ce plan, le nouveau système est chiral. Les positions correspondant à une paire virtuelle d'énantiomères sont marquées d'une ou de deux primes dans le schéma ci-dessus.

On peut ainsi édifier le complexe, donneur après donneur, en tenant compte des restrictions énoncées plus haut au sujet des cycles de chélation. En épuisant les alternatives résultant de l'introduction de chacun des donneurs, on parvient rapidement à une liste des isomères possibles pour chacune des constitutions permises par un ensemble défini de 6 donneurs. Dans cette démarche, on englobe donc dans l'isométrie géométrique l'énantiométrie engendrée par l'abolition des propriétés de symétrie réflexive de l'octaèdre lors de la fixation de ligands achiraux. Le cas des ligands intrinsèquement chiraux peut d'ailleurs être traité sans difficulté particulière, la chiralité des ligands équivalant toujours à une perte des symétries réflexives du complexe. Le formalisme adopté ici permettant de distinguer les antipodes optiques de groupes chiraux, seuls sont intéressants les cas où ces groupements apparaissent par paires d'antipodes. Les autres ligands

entraînent l'apparition de formes chirales uniques pour des complexes primitivement achiraux ou de paires de diastéréoisomères pour des paires primitivement énantiomorphes.

Exemples:



(PE, PD = paire d'énantiomères, de diastéréomères)

Dans le cas des paires d'antipodes optiques de groupes chiraux, comme dans le dernier exemple, on assiste éventuellement à l'apparition de formes méso "supplémentaires" (centre pseudo-asymétrique) par rapport au cas des ligands achiraux. Le qualificatif "supplémentaires" est en soi peu correct, le nombre de formes méso ainsi obtenues étant égal au nombre de formes chirales engendrées par substitution de deux donneurs différents A,B à la paire d'antipodes R,S.

Notations

Ligands unidentés achiraux:	A,B,C,...X,Y,Z
" " chiraux (paires):	R,S ; R',S' ; ...
Ligands pluridentés acycliques:	
donneurs achiraux primaires:	a,b,c,d,e,f
" " secondaires:	k,l,m
" " tertiaires:	y,y'
" chiraux (paires):	r,s ; r',s' ; ...
Ligands cycliques:	
degré de substitution présumé réduit de 1 pour les donneurs secondaires ou tertiaires membres du cycle:	a,b,... ; k,l,m
donneurs quaternaires:	x,x',x''
substituants chiraux portés par une liaison donneur-donneur (paires d'antipodes):	$\delta, \lambda ; \delta', \lambda'$
substituants achiraux de la liaison a-a placés symétriquement:	a $\longleftrightarrow$ a
" non symétriquement:	a $\rightarrow$ a

Symétries:

pour les projections planes de ligands cycliques et pour tous les complexes, nous notons la symétrie du schème géométrique dans le système de Schoenflies. L'astérisque joint aux symboles de groupes chiraux indique la présence d'une paire d'énantiomères. Pour certains ligands cycliques, il est nécessaire de préciser la position des éléments de symétrie par rapport à la projection plane du ligand:

plan, axe horizontal par rapport au plan:	$(\sigma_h), (C_{2h})$
" " vertical " " " "	$(\sigma_v), \dots$
cycles à 4 ou 6 membres:	
plan ou axe diagonal du polygone des donneurs:	$(\sigma_d), (C_{2d})$
" " " bissecteur " " " "	$(\sigma_b), \dots$

Classification

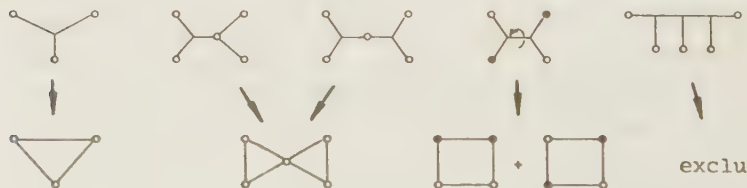
Les complexes sont classés par ordre croissant de coordinence du ligand principal, les ligands ramifiés sur une liaison donneur-donneur étant ramenés à des ligands cycliques (voir ci-dessous, ligands bifurqués).

1. Ligands unidentés
2. Ligands bidentés
 - 2.1. Complexes uni(bidentés)
 - 2.2. " bis(bidentés)
 - 2.3. " tris(bidentés)
3. Ligands tridentés
 - 3.1. Acycliques
 - 3.2. Cycliques
4. Ligands quadridentés
 - 4.1. Acycliques
 - 4.2. Monocycliques
 - 4.3. Bicycliques
5. Ligands quinquedentés
 - 5.1. Acycliques
 - 5.2. Monocycliques
 - 5.3. Spirannoïdes et polycycliques
6. Ligands sexdentés
 - 6.1. Acycliques
 - 6.2. Monocycliques
 - 6.3. Spirannoïdes et polycycliques

Ligands bifurqués

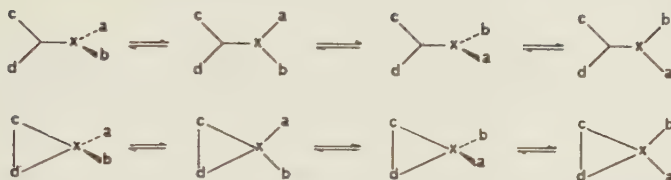
Nous groupons sous cette appellation les ligands portant une ramification sur une liaison donneur-donneur [9], par exemple l'anion aspartate. Ces structures enflent considérablement le répertoire des squelettes topologiques à examiner, mais peuvent sans peine être ramenées à des systèmes plus limités en nombre. Dans une introduction à la synthèse planifiée des ligands, BLACK & HARTSHORN [9] donnent une liste de structures-types, en mentionnant également les squelettes cycliques à deux donneurs et nombre de structures bifurquées. Cette approche est nécessaire du point de vue chimique mais encombrante dans la seule perspective de l'isomérisie géométrique. Les cycles de deux donneurs, notamment, ne créent pas d'isomères géométriques particuliers.

Pour leur part, les ligands bifurqués justifient l'examen de formes spirannoïdes ou polycycliques peu probables en tant que telles. La restriction selon laquelle un cycle de chélation unique ne peut joindre deux positions trans de l'octaèdre peut être levée dans un cas, celui des ligands portant deux bifurcations consécutives, mais non géminées, sur une même liaison donneur-donneur. Elle est conservée dans les autres cas et entraîne notamment l'exclusion de schémas comprenant plus de deux bifurcations consécutives ou deux bifurcations géminées. Les corrélations suivantes sont donc applicables pour des bifurcations affectant des liaisons non cycliques:

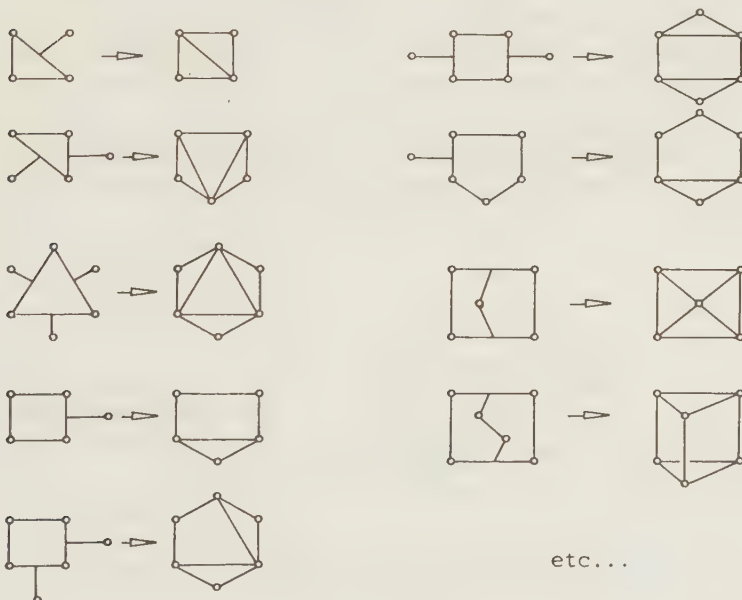


Dans les ligands spirannoïdes ainsi engendrés, la libre rotation dans l'axe des liaisons simples du ligand primitif implique une configuration tétraédrique flexible pour

le donneur quaternaire:



Les propriétés de symétrie déterminantes sont donc celles de la projection plane (abcd coplanaires). Dans les réductions aux systèmes cycliques à 4 membres, le ligand adopte une géométrie pliée lors de la formation du complexe. Les bifurcations portées par des côtés de ligands cycliques conduisent à des systèmes polycycliques:



Les systèmes portant des bifurcations sur une chaîne latérale au voisinage d'un cycle rejoignent le groupe des ligands spirannoïdes:

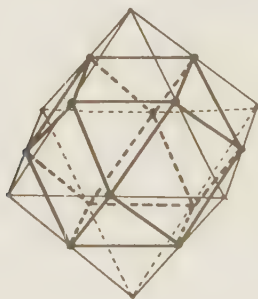


Certains ligands, enfin, présentent ces deux types de bifurcations:



Complexes chélatés

Après réduction des formes bifurquées, toutes les liaisons donneur-donneur des cycles de chélation peuvent être considérées comme des arêtes de l'octaèdre. L'examen direct des formes octaédriques est aisé lorsque le nombre d'arêtes de chélation ne dépasse pas 4. Dans les systèmes polycycliques, notamment ceux qu'engendrent les ligands bifurqués, un tel examen peut être notablement plus ardu. Il est donc souhaitable de disposer d'une liste de tous les squelettes de chélation. Pour dresser cette liste, il nous a paru avantageux de passer de l'octaèdre au cuboctaèdre défini par les milieux des arêtes de l'octaèdre. Chacun des 12 sommets du



Cuboctaèdre inscrit
dans l'octaèdre de
coordination

cuboctaèdre représente une arête de l'octaèdre, les sommets de ce dernier se projetant sur les faces carrées. En plaçant convenablement n objets A et $(12 - n)$ objets B (représentant alternativement des arêtes occupées et inoccupées), on peut

(suite p. 15)

Tableau 1 Structures octaédriques de chélation

Un seul antipode est représenté par paire de structures énantiomorphes. Parmi les arêtes inoccupées, seules sont esquissées celles qui forment le contour de la projection de l'octaèdre selon un de ses axes ternaires.

N_A, N_B = coordinnence des ligands pluridentés

n = indice de chélation + numéro d'ordre (arbitraire)

* = non repris dans l'examen des isomères géométriques

N_A	Ligand A	n	Structure A	Structure B	n	Ligand B	N_B
6	*	12-1			0-1	-	-
6	*	11-1			1-1		2
6	*	10-1			2-4		2
6	*	10-2			2-3		2
6	*	10-3			2-2		3
6	*	10-4			2-1		3
6		9-1			3-9		2
6	*	9-2			3-8		3+2

N_A	Ligand A	n	Structure A	Structure B	n	Ligand B	N_B
6		9-3			3-7		3+2
6		9-4			3-6		3+2
6		9-5			3-5		3
6	*	9-6			3-4		4
6		9-7			3-3		4
6		9-8			3-2		4
6		9-9			3-1		4
6		8-1			4-18		3+2

Tableau 1 (suite)

N_A	Ligand A	n	Structure A	Structure B	n	Ligand B	N_B
6		8-2			4-17		3
6		8-3			4-16		3
6	*	8-4			4-15		3
6		8-5			4-14		4+2
6		8-6			4-13		4+2
6		8-7			4-12		4+2
6		8-8			4-11		4
6	*	8-9			4-10		4
6	*	8-10			4-9		4
6		8-11			4-8		5

N_A	Ligand A	n	Structure A	Structure A	n	Ligand	N_B
6		8-12			4-7		5
6	*	8-13			4-6		5
6		8-14			4-5		5
6		8-15			4-4		5
6		8-16			4-3		5
6		8-17			4-2		5
5		8-18			4-1		5
6		7-1			5-24		3+3
6		7-2			5-23		4+2
6		7-3			5-22		4

Tableau 1 (suite)

N _A	Ligand A	n	Struc- ture A	Struc- ture B	n	Ligand A	n	Struc- ture A	Struc- ture B	n	Ligand B	N _B
6		7-4			5-21		4+2					6
6		7-5			5-20		5					6
6		7-6			5-19		5					6
6		7-7			5-18		5					6
6		7-8			5-17		5					6
5		7-9			5-16		5					6
6		7-10			5-15		5					6
6		7-11			5-14		5					6
6		7-12			5-13		5					6
6		7-13			5-12		5					6

Tableau 1 (fin)

N _A	Ligand A	n	Structure A	Structure B	n	Ligand A	n	Structure A	Structure B	n	Ligand B	N _B
5		7-24			5-1	-	-			6-21		6
6		6-1			6-30		6-8			6-20		6
6		6-2			6-29	-	-			6-19		6
-	-	-			6-28		6-9			6-18		6
-	-	-			6-27	-	-			6-17		6
6		6-3			6-26		6-10			6-16		6
6		6-4			6-25	-	-			6-15		6
6		6-5			6-24	-	-			6-14		6
6		6-6			6-23		6-11			6-13		6
6		6-7			6-22	-	-			6-12		6

ainsi construire les charpentes de chélation de manière analogue à l'édification des complexes de ligands unidentés. La restitution de l'octaèdre est évidente et par elle la détermination des squelettes des ligands pluridentés possibles. Notons qu'une telle démarche exclut ab initio les cycles de chélation coiffant deux positions trans de l'octaèdre ainsi que les donneurs ramifiés portant plus de 4 bras coordinateurs.

Le tableau 1 réunit les structures octaédriques de chélation en regard des squelettes des ligands correspondants, lorsqu'une projection plane est plausible. Ces projections sont limitées à des polygones convexes et ne comportant pas de diagonales croisées, sauf si le point de croisement est coordinateur.

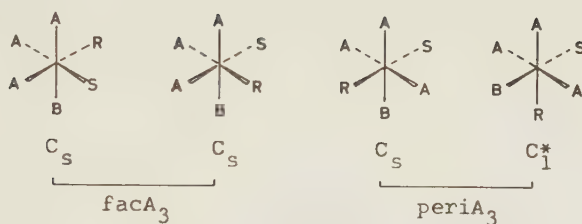
Tableau 1.1. Ligands unidentés

Les complexes contenant des groupes chiraux par paires d'antipodes sont groupés à la verticale des géométries correspondantes de complexes exempts de tels ligands. Dans les cas où une géométrie dominante peut être définie pour le ligand majoritaire, les isomères d'une même géométrie sont rassemblés entre crochets (p. ex. A_3 facial ou périphérique¹).

¹) Le terme méridien ou méridional est couramment utilisé pour ce type d'isomères, surtout avec les ligands tridentés. Nous éviterons cette acception et réserverons méridien pour l'antonyme d'équatorial, qualifiant un cycle de chélation. Le terme équatorial peut également qualifier une position de coordination, auquel cas il est opposé à polaire.

Tableau 1.1

Ligands	Complexes	total
A_6	O_h	1
A_5B	C_{4v}	1
A_4B_2	$D_{4h}(\text{trans}B_2) + C_{2v}(\text{cis}B_2)$	2
A_4BC	$C_{4v}(\text{trans}BC) + C_s(\text{cis}BC)$	2
A_4RS	$C_{4h}(\text{trans}RS) + C_s(\text{cis}RS)$	
A_3B_3	$C_{3v}(\text{fac}A_3) + C_{2v}(\text{peri}A_3)$	2
R_3S_3	$S_6(\text{fac}R_3) + S_4(\text{peri}R_3)$	
A_3B_2C	$C_s(\text{fac}A_3) + [C_s + C_{2v}](\text{peri}A_3)$	$\left. \begin{array}{l} 3+ \text{PE} \\ 3+ \text{PE} \end{array} \right\} 5$
A_3BCD	$C_1^*(\text{fac}A_3) + 3C_s(\text{peri}A_3)$	
A_3BRS	$2C_s(\text{fac}A_3) + [C_s + C_1^*](\text{peri}A_3)$	
$A_2B_2C_2$	$D_{2h} + 3C_{2v} + C_1^*$	$4+ \text{PE} \left\} \right.$
$A_2R_2S_2$	$S_4 + [C_{2h} + C_2^*] + C_1^*$	$2+2\text{PE} \left\} \right. 6$
A_2B_2CD	$C_{2v} + 3C_s + 2C_1^*$	$4+2\text{PE} \left\} \right.$
A_2B_2RS	$C_{2h} + 3C_s + 2C_1^*$	$4+2\text{PE} \left\} \right.$
R_2S_2XY	$C_{2v} + [C_s + C_1^*] + 2C_1^*$	$2+3\text{PE} \left\} \right.$
$R_2S_2R'S'$	$S_4 + [C_i + C_1^*] + 2C_1^*$	$2+3\text{PE} \left\} \right. 8$
A_2BCDE	$3C_s + 6C_1^*$	$3+6\text{PE} \left\} \right.$
A_2BCRS	$[C_s + C_1^*] + [4C_s + 4C_1^*]$	$5+5\text{PE} \left\} \right. 15$
$A_2RSR'S'$	$[C_i + 2C_s] + 6C_1^*$	$3+6\text{PE} \left\} \right.$
ABCDEF	$15C_1^*$	$15\text{PE} \left\} \right.$
ABCDRS	$6C_s + 12C_1^*$	$6+12\text{PE} \left\} \right.$
ABRSR'S'	$4C_s + 13C_1^*$	$4+13\text{PE} \left\} \right.$
RSR'S'R''S''	$2C_i + 14C_1^*$	$2+14\text{PE} \left\} \right. 30$

Exemplesa) A_3BRS b) $RSR'S'R''S''$ 

Deux isomères centrosymétriques (méso) résultent de la présence de deux faces chirales opposées ($RR'R''$ et $SS'S''$). Si l'on définit arbitrairement une séquence univoque de priorités, p.ex. $R > R' > R''$ et son antipode $S > S' > S''$, on voit que l'axe perpendiculaire à ces faces et dirigé vers le centre de coordination définit deux hélices de sens opposé, $\Delta(RR'R'')$ $\Lambda(SS'S'')$ ou $\Lambda(RR'R'')$ $\Delta(SS'S'')$. Des situations analogues apparaissent avec les ligands cycliques tridentés et quadridentés plans.

2. Ligands bidentés

Ligands: (aa), (bb), ...
 (ab), (cd), ...
 (rs), (r's'), ...
 (rr), (ss)
 (rr'), (ss')
 (ar), (as)

homo-achiraux
 hétéro-achiraux
 méso-achiraux
 paire homo-dichirale
 " hétéro-dichirale
 " hétéromonochirale

Tableau 1.2.1 Uni(bidentés)

Ligands	Complexes	total
(aa)B ₄	C _{2v}	1
(ab)C ₄	C _s	1
(rs)C ₄	C _s	
(aa)B ₃ C	2C _s	2
(ab)C ₃ D	2C _s (periC ₃) + C ₁ [*] (facC ₃)	2+ PE } = 4
(rs)C ₃ D	C ₁ [*] (periC ₃) + 2C _s (facC ₃)	2+ PE }
(aa)B ₂ C ₂	2C _{2v} (BtransB+CtransC) + C ₁ [*] (ciscis)	2+ PE } = 4
(aa)R ₂ S ₂	C ₂ [*] (RtransR+StransS) + C ₁ [*] (ciscis)	2PE }
(ab)C ₂ D ₂	2C _s (CtransC+DtransD) + 2C ₁ [*] (ciscis)	2+2PE }
(rs)C ₂ D ₂	2C _s (CtransC+DtransD) + 2C ₁ [*] (ciscis)	2+2PE }
(ab)R ₂ S ₂	C ₁ [*] (RtransR+StransS) + 2C ₁ [*] (ciscis)	3PE } = 6
(rs)R ₂ S ₂	C ₁ [*] (RtransR+StransS) + 2C ₁ [*] (ciscis)	3PE }
(aa)B ₂ CD	2C _s (BtransB+CtransD) + 2C ₁ [*] (ciscis)	2+2PE }
(aa)B ₂ RS	2C _s (BtransB+RtransS) + 2C ₁ [*] (ciscis)	2+2PE }
(ab)C ₂ DE	2C _s (CtransC) + 5C ₁ [*] (CciscC)	2+5PE }
(rs)C ₂ DE	C ₁ [*] (CtransC) + [2C _s +4C ₁ [*]](CciscC)	2+5PE }
(ab)C ₂ RS	C ₁ [*] (CtransC) + [2C _s +4C ₁ [*]](CciscC)	2+5PE }
(rs)C ₂ RS	2C _s (CtransC) + 5C ₁ [*] (CciscC)	2+5PE }
(aa)BCDE	6C ₁ [*]	6PE }
(aa)BCRS	4C _s (BtransC+RtransS) + 4C ₁ [*] (ciscis)	4+4PE }
(aa)RSR'S'	6C ₁ [*]	6PE }
(ab)CDEF	12C ₁ [*]	12PE }
(rs)CDEF	12C ₁ [*]	12PE }
(ab)CDRS	4C _s (RtransS) + 10C ₁ [*] (RcisS)	4+10PE }
(rs)CDRS	4C _s (CtransD) + 10C ₁ [*] (CciscD)	4+10PE }
(ab)RSR'S'	12C ₁ [*]	12PE }
(rs)RSR'S'	12C ₁ [*]	12PE }

Tableau 1.2.2 Bis(bidentés)

Les notations cis et trans désignent les positions relatives des deux ligands unidentés (structures 2-3 et 2-4, tableau 1)

Ligands	Complexes		total
	trans	cis	
$(aa)_2X_2$	D_{2h}	C_2^*	1+ PE = 3
$(aa)_2XY$	C_{2v}	C_1^*	1+ PE = 3
$(aa)_2RS$	C_{2h}	"	" "
$(ab)_2X_2$	$C_{2v} + C_{2h}$	$2C_2^* + C_1^*$	2+3PE = 8
$(rs)_2X_2$	$C_{2h} + C_{2v}$	"	" "
$(ab)_2XY$	$C_s + C_2^*$	$4C_1^*$	1+5PE =11
$(rs)_2XY$	$C_s + 2C_{2v}$	"	3+4PE "
$(ab)_2RS$	$C_s + 2C_{2h}$	"	" "
$(rs)_2RS$	$C_i + C_2^*$	"	1+5PE "
$(aa)(bb)X_2$	C_{2v}	C_1^*	1+ PE = 3
$(rr)(ss)X$	C_{2h}	"	" "
$(aa)(bb)XY$	C_s	$2C_1^*$	1+2PE = 5
$(rr)(ss)XY$	C_s	"	" "
$(aa)(bb)RS$	C_s	"	" "
$(rr)(ss)RS$	C_i	"	" "
$(aa)(bc)X_2$	C_s	$2C_1^*$	1+2PE = 5
$(aa)(rs)X_2$	C_s	"	" "
$(aa)(bc)XY$	C_1^*	$4C_1^*$	5PE =10
$(aa)(rs)XY$	$2C_s$	"	2+4PE "
$(aa)(bc)RS$	$2C_s$	"	" "
$(aa)(rs)RS$	C_1^*	"	5PE "
$(ab)(cd)X_2$	$2C_s$	$4C_1^*$	2+4PE =10
$(ab)(rs)X_2$	C_1^*	"	5PE "
$(rs)(r's')X_2$	$2C_s$	"	2+4PE "
$(ar)(as)X_2$	$C_s + C_i$	"	" "
$(ab)(cd)XY$	$2C_1^*$	$8C_1^*$	10PE =20
$(ab)(rs)XY$	$2C_1^*$	"	" "
$(rs)(r's')XY$	$4C_s$	"	4+8PE "
$(ab)(cd)RS$	$4C_s$	"	" "
$(ab)(rs)RS$	$2C_1^*$	"	10PE "
$(rs)(r's')RS$	$2C_1^*$	"	" "
$(ar)(as)XY$	$2C_s + C_1^*$	"	2+9PE "
$(ar)(as)RS$	$2C_i + C_1^*$	"	" "

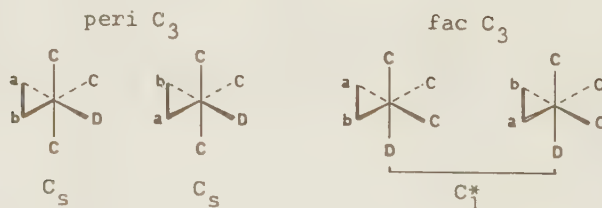
Tableau 1.2.3 Tris(bidentés)

Toutes les formes sont chirales (structure 3-9). Les ligands (rr),(rs),(ar) se comportent comme (aa),(ab),(ab) resp.

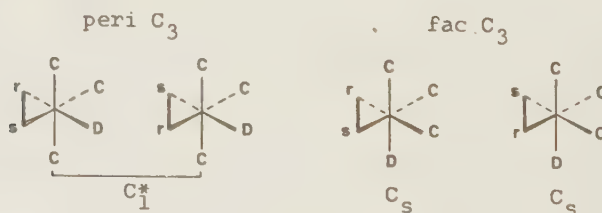
Ligands	Complexes	total	Systèmes analogues
(aa) ₃	D ₃ [*]	PE	
(ab) ₃	C ₃ [*] +C ₁ [*]	2PE	(rs)
(aa)(bb) ₂	C ₂ [*]	PE	
(aa) ₂ (bc)	C ₁ [*]	PE	(aa) ₂ (rs)
(ab) ₂ (cc)	2C ₂ [*] +C ₁ [*]	3PE	(aa)(rs) ₂
(ab) ₂ (cd)	4C ₁ [*]	4PE	(ab)(rs) ₂ , (ab) ₂ (rs), etc.
(aa)(bb)(cc)	C ₁ [*]	PE	(aa)(rr)(ss)
(aa)(bb)(cd)	2C ₁ [*]	2PE	(aa)(bb)(rs), etc.
(aa)(bc)(de)	4C ₁ [*]	4PE	(aa)(bc)(rs), (aa)(rs)(r's'), etc.
(ab)(cd)(ef)	8C ₁ [*]	8PE	(ab)(cd)(rs), (ab)(cr)(cs), etc.

Exemples

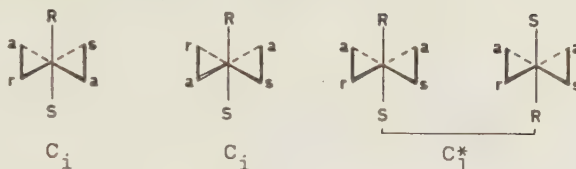
a) (ab)C₃D (tableau 1.2.1)



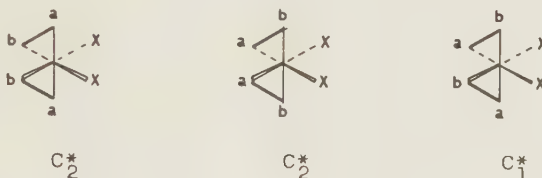
b) (rs)C₃D (tableau 1.2.1)



c) trans(ar)(as)RS (tableau 1.2.2)



d) cis(ab)₂X₂



Les deux premiers exemples illustrent la relation entre des complexes pseudo-asymétriques et leurs congénères de ligands hétéroachiraux. Le troisième exemple présente un autre cas où l'on peut aisément définir un axe directionnel arbitraire, p. ex. $R \rightarrow M \rightarrow S$. La séquence (arbitraire mais identifiable) des donneurs et des arêtes de chélation rencontrée suivant cet axe s'inverse d'un isomère à l'autre.

3. Ligands tridentés

3.1. Acycliques

Ligands: (aka), (blb)	homo-achiraux
(akb), (cld)	hétéro-achiraux
(rks), (r'ls')	méso-achiraux
(rkr), (sks)	paire homochirale
(rkr'), (sks')	" hétérochirale

La distinction entre types mono- et poly-chiraux est inutile. Les ligands peuvent adopter deux géométries dans le complexe, dépendant de celle du donneur secondaire:

faciale (donneur secondaire angulaire) = fac
 périphérique (donneur secondaire coplanaire) = peri

Tableau 1.3.1.1 Uni(tridentés)

Géométries: 2-1/3-6/3-7 (fac)
 2-2/3-8 (peri)

Ligands	Complexes		total
	fac	peri	
(aka) X_3	C_s	C_{2v}	2
(aka) X_2Y	$C_s + C_1^*$	$C_{2v} + C_s$	3+ PE = 5
(aka)(bb)X	$C_s + C_1^*$	C_s	2+ PE = 4
(aka)XYZ	$3C_1^*$	$3C_s$	3+3PE = 9
(aka)XRS	$2C_s + 2C_1^*$	$C_s + C_1^*$	" "
(aka)(bc)X	$3C_1^*$	$2C_s$	2+3PE = 8
(aka)(rs)X	$2C_s + 2C_1^*$	C_1^*	" "
(akb) X_3	C_1^*	C_s	1+ PE = 3
(rks) X_3	$2C_s$	C_s	"
(akb) X_2Y	$3C_1^*$	$C_s + C_1^*$	1+4PE = 9
(rks) X_2Y	$2C_s + 2C_1^*$	$3C_s$	5+2PE "
(akb)(cc)X	$3C_1^*$	C_1^*	4PE = 8
(rks)(cc)X	$2C_s + 2C_1^*$	$2C_s$	4+2PE "
(akb)XYZ	$6C_1^*$	$3C_1^*$	9PE = 18
(rks)XYZ	$6C_1^*$	$6C_s$	6+6PE "
(akb)XRS	$6C_1^*$	$2C_s + 2C_1^*$	2+8PE "
(rks)XRS	$4C_s + 4C_1^*$	$3C_1^*$	4+7PE "
(akb)(cd)X	$6C_1^*$	$2C_1^*$	8PE = 16
(rks)(cd)X	$6C_1^*$	$4C_s$	4+6PE "
(akb)(rs)X	$6C_1^*$	$2C_1^*$	8PE "
(rks)(rs)X	$4C_s + 4C_1^*$	$2C_1^*$	4+6PE "

Tableau 1.3.1.2 Bis(tridentés)

Géométries: 4-15/4-16 (fac)₂
 4-17 (peri)₂

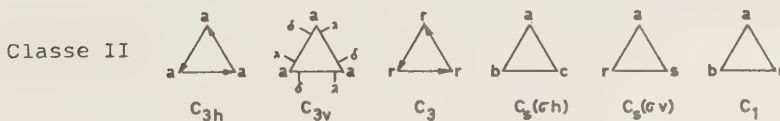
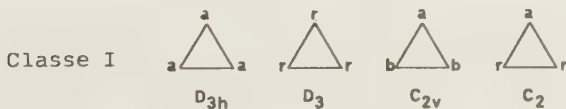
Ligands	Complexes			total
	fac 4-16	fac 4-15	peri 4-17	
(aka) ₂	C _{2h}	C ₂ [*]	D _{2d}	2+ PE = 4
(aka)(blb)	C _s	C ₁ [*]	C _{2v}	" "
(rkr)(sks)	C _i	C ₁ [*]	S ₄	" "
(aka)(blc)	C ₁ [*]	2C ₁ [*]	C _s	1+3PE = 7
(aka)(rls)	2C _s	"	C _s	3+2PE "
(akb) ₂	C _i + C ₂ [*]	3C ₁ [*]	C ₂ [*]	1+5PE = 11
(rks) ₂	C _s + 2C _{2h}	"	C ₂ [*]	3+4PE "
(akb)(cld)	3C ₁ [*]	3C ₁ [*]	C ₁ [*]	7PE = 14
(akb)(rls)	3C ₁ [*]	"	2C _s	2+6PE "
(rks)(r'ls')	4C _s + C ₁ [*]	"	C ₁ [*]	4+5PE "
(rkr')(sks')	2C _i + 2C ₁ [*]	"	C ₁ [*]	2+6PE "

3.2. Cycliques

Nous admettrons (3^e restriction) que ces ligands ne peuvent occuper qu'une face de l'octaèdre de coordination. Tous les ligands dérivent du cycle D_{3h} et constituent 10 modes que nous groupons en deux classes:

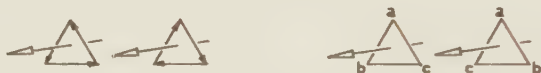
I. La projection plane possède un axe C₂ horizontal.

II. La projection plane est dépourvue d'un tel axe.



Dans les 6 types de la classe II, la séquence des donneurs est prochirale. Elle change donc de sens selon qu'un axe perpendiculaire à la projection du ligand est parcouru dans l'une ou l'autre des directions possibles. Nous choisirons arbitrairement la direction du centre de coordination comme sens positif de l'axe et désignerons par Δ et Λ des séquences cumrotatoires ou contrarotatoires définies arbitrairement, mais de manière univoque. Cet arbitraire est licite, car de telles désignations n'apparaissent que par paires dans les complexes bis(cyclotridentés), où elles ne servent qu'à identifier les isomères.

Exemples:



Priorité: sens des flèches

$a > b > c$

Chiralité:

Δ

Λ

Δ

Λ

Les complexes des ligands intrinsèquement chiraux D_3 , C_3 , C_2 et C_1 ne seront examinés que s'ils contiennent les deux antipodes du ligand. Les autres cas se résument à une perte des éléments de symétrie réflexive des complexes de D_{3h} , C_{3h} , C_{2v} et $C_s(\sigma h)$ respectivement.

3.2.1. Uni(cyclotridentés)

Géométries: 3-5/4-18/5-24

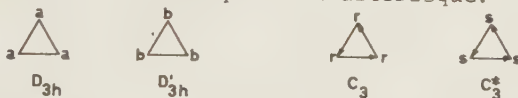
Ces complexes peuvent être traités comme des analogues de systèmes dont l'indice de chélation est inférieur. Pour les ligands de la classe II, le nombre d'isomères du système de référence est doublé si les deux hélicités Δ et Λ sont permises. Les ligands D_3 , C_3 , C_{3h} , $C_s(\sigma h)$, C_2 et C_1 ne donnent que des complexes chiraux.

Tableau 1.3.2.1

Ligand cy-clotridenté		Système de référence	Ligand cy-clotridenté		Système de référence
I	D_{3h}	facA ₃	II	C_{3v}	facA ₃
I	D_3	facR ₃	II	C_3	facR ₃
I	C_{2v}	fac(aka)	II	$C_s(\sigma_h)$	fac(akb)
I	C_2	fac(rkr)	II	$C_2(\sigma_v)$	fac(rks)
II	C_{3h}	facR ₃	II	C_1	fac(rkr')

Tableau 1.3.2.2 Bis(cyclotridentés)

Deux ligands différents ressortissant au même groupe de symétrie sont distingués par une prime. L'antipode optique d'un ligand chiral est marqué d'un astérisque:

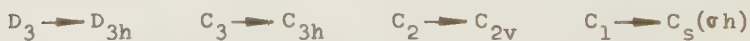


Les complexes sont groupés en trois tableaux, correspondant aux combinaisons des classes de ligands I/I, I/II et II/II.

Ligands		Compl.	total	Ligands		Compl.	total
I	I'			I	II		
D_{3h}	D_{3h}	D_{3d}	1	D_{3h}	C_{3h}	C_3^*	PE = 2
	D'_{3h}	C_{3v}	1		C_{3v}	$2C_{3v}$	2
	C_{2v}	C_s	1		$C_s(\sigma_v)$	$2C_s$	2
C_{2v}	C_{2v}	$C_{2h} + C_2^*$	1+PE = 3		$C_s(\sigma_h)$	C_1^*	PE = 2
	C'_{2v}	$C_s + C_1^*$	1+PE = 3	C_{2v}	C_{3h}	C_1^*	PE = 2
D_3	D_3^*	S_6	1		C_{3v}	$2C_s$	2
					$C_s(\sigma_v)$	$2C_s + 2C_1^*$	2+2PE = 6
C_2	C_2^*	$C_i + C_1^*$	1+PE = 3		$C_s(\sigma_h)$	$3C_1^*$	3PE = 6

Ligands		Complexes		total
II	II'	$\Delta\Delta' + \Lambda\Lambda'$	$\Delta\Lambda$	
C_{3h}	C_{3h}	D_3^*	S_6	1+ PE = 3
	C_{3h}'	C_3^*	C_3^*	2PE = 4
	C_{3v}	C_3^*	C_3^*	" "
	$C_s(\sigma v)$	C_1^*	C_1^*	" "
	$C_s(\sigma h)$	C_1^*	C_1^*	" "
C_{3v}	C_{3v}	$2D_{3d}$	C_{3v}	3
	C_{3v}'	$2C_{3v}$	$2C_{3v}$	4
	$C_s(\sigma v)$	$2C_s$	$2C_s$	"
	$C_s(\sigma h)$	C_1^*	C_1^*	2PE = "
$C_s(\sigma h)$	$C_s(\sigma h)$	$3C_2^*$	$C_i + C_1^*$	1+4PE = 9
	$C_s'(\sigma h)$	$3C_1^*$	$3C_1^*$	6PE = 12
	$C_s(\sigma v)$	$3C_1^*$	$3C_1^*$	"
$C_s(\sigma v)$	$C_s(\sigma v)$	$2C_{2h} + 2C_2^*$	$C_s + C_1^*$	3+3PE = 9
	$C_s'(\sigma v)$	$2C_s + 2C_1^*$	$2C_s + 2C_1^*$	4+4PE = 12
C_3	C_3^*	C_3^*	$2S_6$	2+ PE = 4
C_1	C_1^*	$3C_2^*$	$2C_i + 2C_1^*$	2+5PE = 12

Pour les combinaisons contenant des ligands chiraux non appariés par antipodes, les corrélations suivantes sont applicables:



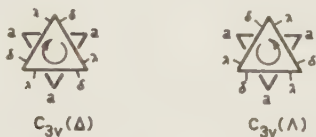
mais les complexes perdent leurs propriétés de symétrie réflexive pour ne garder que leurs axes propres de rotation.

3.3. Exemples

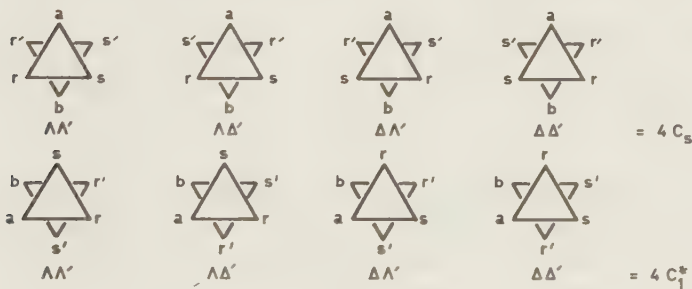
- a) Uni(cyclotridenté) C_{2v} , ligands auxiliaires (cd), X: pour un complexe fac(aka)(cd)X, le tableau 1.3.1.1 donne 3 PE asymétriques (C_1).



- b) Bis(cyclotridenté) D_{3h}, C_{3v} : soit l'ordre de priorité défini par $\delta > \lambda$ sur un côté du triangle représentant le ligand. Les deux isomères C_{3v} se distinguent par leur hélicité suivant l'axe C_3 .



- c) Bis(cyclotridenté) $C_5(\sigma v), C'_5(\sigma v)$: priorité arbitraire $r > s, r' > s'$.



- d) Bis(cyclotridenté) $[C_{3h}]_2$: priorité arbitraire = sens des flèches.



4. Ligands quadridentés

Etant donné qu'un seul ligand de coordinence supérieure à 3 peut entrer dans la composition d'un complexe octaédrique, la symétrie du ligand constitue la symétrie limite du complexe. Par conséquent, les ligands chiraux forment tous des complexes chiraux et peuvent être ramenés aux ligands possédant un plan de symétrie horizontal en projection plane.

4.1. Acycliques

Deux squelettes sont possibles:

4.1.1  linéaire

4.1.2  ramifié

Trois géométries sont permises pour les ligands linéaires, dans lesquelles les donneurs secondaires sont soit angulaires ($\alpha\alpha$), soit angulaire-coplanaire ($\alpha\pi$), soit enfin coplanaires ($\pi\pi$). Ces géométries correspondent aux notations usuelles suivantes:

Géométrie (tableau 1)	[10]	[11]	[12]
3-2 $\alpha\alpha$	α	trans	s-cis
3-3 $\alpha\pi$	β	cis	u-cis
3-4 $\pi\pi$	trans	-	trans

Seules les formes chirales $\alpha\alpha$ et $\alpha\pi$ peuvent comprendre un ligand bidenté comme ligand auxiliaire. Les propriétés de symétrie et le nombre d'isomères du complexe ainsi formé ne le distinguent pas de son analogue portant deux ligands unidentés.

Les ligands ramifiés ne peuvent adopter que la géométrie 3-1 (4-12 avec un ligand auxiliaire bidenté). Les deux positions libres peuvent être occupées indifféremment par un ligand bidenté ou par deux unidentés.

Tableau 1.4.1.1.1 Quadridentés linéaires

ligands: {akka} homo-achiral
{aklb} hétéro-achiral
{rkks} méso-achiral

lig.aux.	{akka}				Ligand principal				{aklb}				{rkks}			
	$\pi\pi$	$\sigma\sigma$	$\pi\pi$	total	$\pi\pi$	$\sigma\sigma$	total	total	$\pi\pi$	$\sigma\sigma$	total	total	$\pi\pi$	$\sigma\sigma$	total	total
N ₂	C _S	C _S [*]	C _S [*]	1+2PE = 5	C _S	C _S [*]	1+3PE = 7	1+3PE = 7	C _S	C _S [*]	1+3PE = 7	1+3PE = 7	C _S	C _S [*]	1+3PE = 7	1+3PE = 7
N ₂	C _S	C _S [*]	C _S [*]	1+3PE = 7	C _S	C _S [*]	1+3PE = 7	1+3PE = 7	C _S	C _S [*]	1+3PE = 7	1+3PE = 7	C _S	C _S [*]	1+3PE = 7	1+3PE = 7
RS	C _S	C _S [*]	C _S [*]	1+3PE = 7	C _S	C _S [*]	1+3PE = 7	1+3PE = 7	C _S	C _S [*]	1+3PE = 7	1+3PE = 7	C _S	C _S [*]	1+3PE = 7	1+3PE = 7
(aa)	—	C _S [*]	C _S [*]	2PE = 4	—	C _S [*]	2PE = 4	2PE = 4	—	C _S [*]	2PE = 4	2PE = 4	—	C _S [*]	2PE = 4	2PE = 4
(ab)	—	C _S [*]	C _S [*]	3PE = 6	—	C _S [*]	3PE = 6	3PE = 6	—	C _S [*]	3PE = 6	3PE = 6	—	C _S [*]	3PE = 6	3PE = 6
(rs)	—	C _S [*]	C _S [*]	3PE = 6	—	C _S [*]	3PE = 6	3PE = 6	—	C _S [*]	3PE = 6	3PE = 6	—	C _S [*]	3PE = 6	3PE = 6

Tableau 1.4.1.2 Quadridentés ramifiés

ligands: {aaay} homo-achiral
{aaby} homo-hétéro-achiral
{abcy} hétéro-achiral
{arsy} méso-hétéro-achiral

Ligand	Ligands auxiliaires				Ligands auxiliaires			
	XX ₁ (aa)	total	XY ₁ (ab)	total	RS ₁ (rs)	total	total	total
(aaay)	C _S	1	2C _S	2	C _S [*]	2	2	2
(aaby)	C _S + C _S [*]	1 + PE = 3	2C _S + 2C _S [*]	2 + 2PE = 6	3C _S [*]	6	6	6
(abcy)	3C _S [*]	3PE = 6	6C _S [*]	6PE = 12	6C _S [*]	12	12	12
(arsy)	2C _S + 2C _S [*]	2 + 2PE = 6	4C _S + 4C _S [*]	4 + 4PE = 12	—	—	—	—

4.2. Monocycliques

4.2.1. Cycles de 4 donneurs

Les éléments de symétrie du groupe ponctuel D_{4h} permettent d'engendrer 27 ligands-types relevant de 15 groupes de symétrie. Pour chaque ligand, deux géométries sont possibles, plane ou pliée, donnant respectivement des complexes équatoriaux (4-10) ou bifaciaux (4-9). Les positions libres de l'octaèdre peuvent être occupées indifféremment par deux ligands unidentés ou un ligand bidenté dans la géométrie bifaciale.

Les complexes bifaciaux culminant à une symétrie C_{2v} (les deux plans contiennent chacun deux donneurs placés diagonalement dans le ligand plan), seuls les ligands dont la projection plane possède au moins un plan de symétrie diagonal pourront former des complexes bifaciaux achiraux. Nous répartissons donc les ligands cycloquadridentsés en trois classes:

- I. Ligands possédant au moins un plan diagonal de symétrie
- II. Ligands achiraux dépourvus de plans diagonaux de symétrie
- III. Ligands chiraux

Classe I:

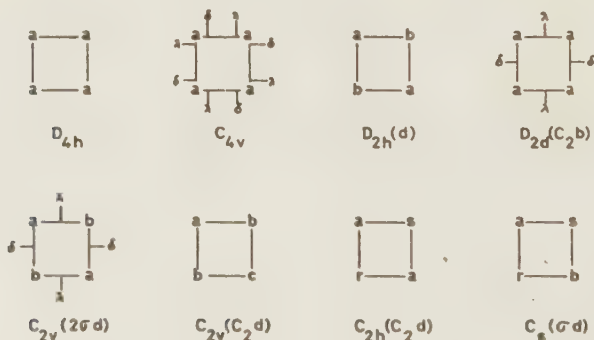
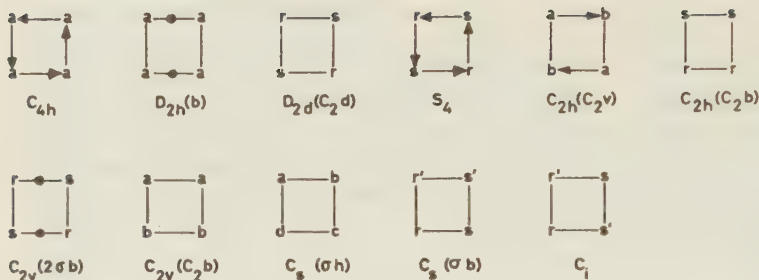


Tableau 1.4.2.1 Cyclo(quadridentés)

Ligand	Ligands auxiliaires						
	XX		XY		RS		
	équ.	bifac.	total	équ.	bifac.	total	total
D _{4h}	D _{4h}	C _{2v}	2	C _{4v}	C _s	2	2
C _{4v}	C _{4v}	2C _{2v}	3	2C _{4v}	2C _s	4	2+ PE = 4
D _{2h} (d)	D _{2h}	2C _{2v}	3	C _{2v}	2C _s	3	3
D _{2d} (C ₂ b)	D _{2d}	2C _{2v}	3	C _{2v}	2C _s	3	3
C _{2v} (2σd)	C _{2v}	4C _{2v}	5	2C _{2v}	4C _s	6	4+ PE = 6
C _{2v} (C ₂ d)	C _{2v}	2C _s	3	C _s	C ₁ +2C _s	3+ PE = 5	3+ PE = 5
C _{2h} (C ₂ d)	C _{2h}	2C _s	3	C _s	C ₁ +2C _s	3+ PE = 5	3+ PE = 5
C _s (σd)	C _s	4C _s	5	2C _s	2C ₁ +4C _s	6+2PE = 10	4+3PE = 10
C _{4h}	C _{4h}	C ₂	1+ PE = 3	C ₄	C ₁	2PE = 4	2+ PE = 4
D _{2h} (b)	D _{2h}	C ₂	1+ PE = 3	C _{2v}	C ₁	1+ PE = 3	1+ PE = 3
D _{2d} (C ₂ d)	D _{2d}	C ₂	1+ PE = 3	C _{2v}	C ₁	1+ PE = 3	1+ PE = 3
S ₄	S ₄	2C ₂	1+2PE = 5	C ₂	2C ₁	3PE = 6	2+ PE = 6
C _{2h} (C ₂ v)	C _{2h}	2C ₂	1+2PE = 5	C ₂	2C ₁	3PE = 6	2+ PE = 6
C _{2h} (C ₂ b)	C _{2h}	C ₁	1+ PE = 3	C _s	2C ₁	1+2PE = 5	1+2PE = 5
C _{2v} (2σb)	C _{2v}	2C ₂	1+2PE = 5	2C _{2v}	2C ₁	2+2PE = 6	3PE = 6
C _{2v} (C ₂ b)	C _{2v}	C ₁	1+ PE = 3	C _s	2C ₁	1+2PE = 5	1+2PE = 5
C _s (σh)	C _s	2C ₁	1+2PE = 5	C ₁	4C ₁	5PE = 10	2+4PE = 10
C _s (σb)	C _s	2C ₁	1+2PE = 5	2C _s	4C ₁	2+4PE = 10	5PE = 10
C _i	C _i	2C ₁	1+2PE = 5	C ₁	4C ₁	5PE = 10	2+4PE = 10

Classe II:



Classe III:

Les 8 ligands restants sont parents de leurs analogues comportant un plan de symétrie horizontal: $D_4 \rightarrow D_{4h}$, $D_2(d) \rightarrow D_{2h}(d)$, $D_2(b) \rightarrow D_{2h}(b)$, $C_4 \rightarrow C_{4h}$, $C_2(v) \rightarrow C_{2h}(C_{2v})$, $C_2(d) \rightarrow C_{2v}(C_{2d})$, $C_2(b) \rightarrow C_{2v}(C_{2b})$, $C_1 \rightarrow C_s(\sigma_h)$.

4.2.2. Cycles de 3 donneurs

Géométries: 4-11, 5-23

Tous les complexes sont asymétriques. Les ligands méso ne forment pas d'isomères particuliers. Seuls deux types achiraux doivent donc être examinés:

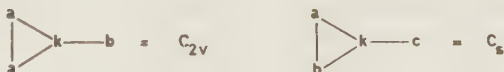


Tableau 1.4.2.2

Ligand	Ligands auxiliaires			
	XX,(aa)	total	XY,RS,(ab),(rs)	total
C_{2v}	C_1^*	PE = 2	$2C_1^*$	2PE = 4
C_s	$2C_1^*$	2PE = 4	$4C_1^*$	4PE = 8

4.3. Ligands bicycliques

Un seul squelette de ce genre peut être envisagé sous les restrictions formulées initialement (géométries 5-22, 6-29).



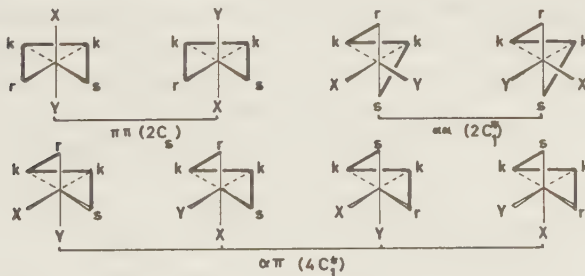
Dans le complexe, *k* et *k'* doivent occuper des positions voisines, donc *a* et *b* seront mutuellement trans. Le nombre d'isomères du complexe bifacial correspondant d'un ligand cycloquadridenté monocyclique

est donc réduit de moitié. Les isomères formés conservent cependant leurs propriétés de symétrie. Les ligands monocycliques entrant en ligne de compte sont au nombre de neuf:

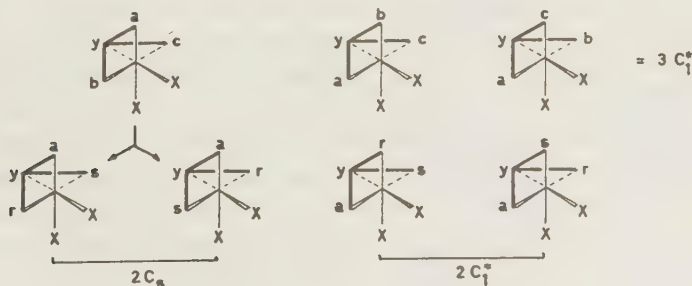
$D_{2h}(d)$, $C_{2v}(2\sigma d)$, $C_{2v}(C_2d)$, $C_{2h}(C_2d)$, $C_s(\sigma d)$, $C_{2h}(C_2v)$, $C_s(\sigma h)$, C_i .

4.4. Exemples (un seul antipode optique est représenté par paire d'énantiomères)

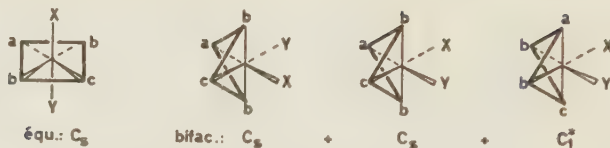
a) (rkks)XY (1.4.1.1)



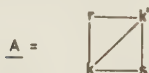
b) (abcy) X_2 et (arsy) X_2 (1.4.1.2)



c) $[C_{2v}(C_2d)]XY$ (1.4.2.1)

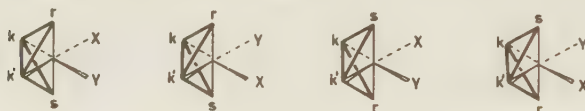


d) ligand bicyclique A, ligands auxiliaires XY



Le ligand monocyclique correspondant est $C_s(\sigma d)$, pour lequel les isomères $4C_s + 2C_1^*$ sont possibles dans la géométrie bifaciale.

Ce nombre se réduit à $4C_s$ pour le ligand A, les paires C_1 correspondant à la géométrie k trans k' , exclue:



e) Soit le ligand bifurqué L = aspartate-N-monoacétate, de configuration absolue indéterminée. Le nombre d'isomères géométriques des complexes $[Co(\underline{L})(gly)]^-$ sera déterminé par une suite de réductions formelles, aboutissant au

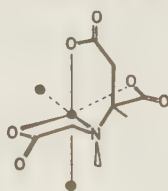
type C_s (1.4.2.2):



Le complexe avec un hétéro-bidenté achiral donne $4C_1^*$. La stéréosélectivité du ligand L se traduit par le fait qu'un anti-



$R(C)S(N)$



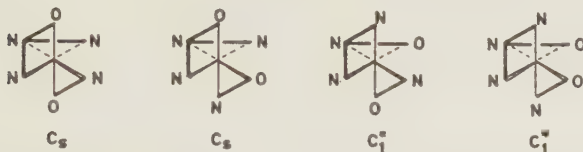
$R(C)R(N)$

pode déterminé du ligand ne donne que deux structures chirales. La coordination de l'ion glycinat double le nombre des isomères, les azotes des deux ligands pouvant être cis ou trans, soit au total 2 paires de diastéréomères [13].

f) ligand ramifié (1.4.1.2), i-DTMA = N,N-bis(amino-2 éthyl)-glycinate, type (aaby).

i-DTMA = $[H_2NCH_2CH_2]_2NCH_2COO^-$ Pour le complexe $[Co(i-DTMA)-(glycinate)]^+$, six isomères géométriques sont prévus,

dont 4 sont intrinsèquement chiraux (C_1):



En pratique, seuls deux isomères ont été isolés [14], auxquels sont attribuées les deux structures chirale, fac(aay).

5. Ligands quinquédentés

Ces ligands ne laissent qu'une position libre dans le complexe, de sorte que les isomères à considérer ne dérivent que des variations du ligand lui-même. Il en va de même pour les ligands sexdentés.

5.1. Acycliques

Tableau 1.5.1.1 Quinquédentés linéaires

Ligands: (akmka) homo-achiral
 (akmlb) hétéro-achiral
 (rkmks) méso-achiral

Géométries: $\alpha\alpha\alpha\alpha$ (4-5), $\alpha\alpha\alpha\pi$ (4-6), $\alpha\pi\pi\alpha$ (4-7), $\alpha\pi\pi\pi$ (4-8)

Ligand	Complexes				total
	$\alpha\alpha\alpha\alpha$	$\alpha\alpha\alpha\pi$	$\alpha\pi\pi\alpha$	$\alpha\pi\pi\pi$	
(akmka)	C_s	C_1^*	C_2^*	C_1^*	1+3PE = 7
(akmlb)	C_1^*	$2C_1^*$	C_1^*	$2C_1^*$	6PE = 12
(rkmks)	$2C_s$	"	"	"	2+5PE = "

Tableau 1.5.1.2 Quinquédentés ramifiés

Ligands: $\begin{pmatrix} \text{aay-kc} \\ \text{aby-kc} \\ \text{rsy-kc} \end{pmatrix}$ $\begin{matrix} \text{homo-achiral} \\ \text{hétéro-achiral} \\ \text{méso-achiral} \end{matrix}$

Géométries: α -cis(4-2), π -cis(4-3), π -trans(4-4)

Ligand	Complexes			total
	α -cis	π -cis	π -trans	
(aay-kc)	C_1^*	C_1^*	C_s	$1+2\text{PE} = 5$
(aby-kc)	$2C_1^*$	$2C_1^*$	C_1^*	$5\text{PE} = 10$
(rsy-kc)	"	"	$2C_s$	$2+4\text{PE} = "$

5.2. Cycliques

5.2.1. Cycles de 5 donneurs

Seule la géométrie 5-12 est permise. Ligands achiraux:

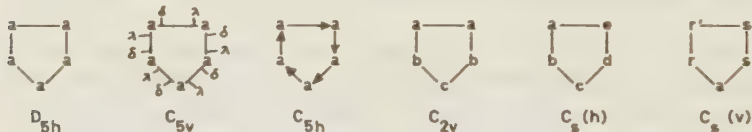


Tableau 1.5.2.1

Ligand	D_{5h}	C_{5v}	C_{5h}	C_{2v}	$C_s(h)$	$C_s(v)$
Complexes	C_s	$2C_s$	C_1^*	$C_s+2C_1^*$	$5C_1^*$	$2C_s+4C_1^*$
total	1	2		5	10	

5.2.2. Cycles de 4 donneurs

Géométries: 5-15 cycle plan; 5-13, 5-14 cycle plié

Ligands achiraux:

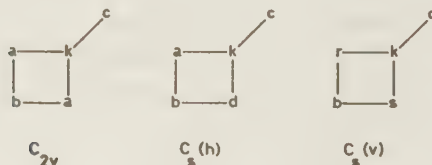


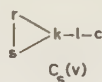
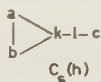
Tableau 1.5.2.2 Quinquédentés, cycles de 4 donneurs

Ligand	Complexes			total
	5-15	5-14	5-13	
C_{2v}	C_s	C_s	C_1^*	$2+ PE = 4$
$C_s(h)$	C_1^*	C_1^*	$2C_1^*$	$4PE = 8$
$C_s(v)$	$2C_s$	$2C_s$	"	$4+2PE = "$

5.2.3. Cycles de 3 donneurs

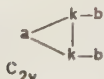
Les deux donneurs extérieurs peuvent se placer de deux manières différentes:

Type a: une chaîne latérale de 2 donneurs



Géométries: 5-19, 5-20

Type b: deux chaînes latérales d'un donneur



Géométries: 5-17, 5-18

Tableau 1.5.2.3 Quinquédentés, cycles de trois donneurs

Ligands	type a		type b		
	C_{2v}	$C_s(h,v)$	C_{2v}	$C_s(h)$	$C_s(v)$
Complexes	$2C_1^*$	$4C_1^*$	$C_s+C_1^*$	$3C_1^*$	$2C_s+2C_1^*$
total	4	8	3	6	

5.3. Spirannoïdes et polycycliques

5.3.1. Spirannoïdes

Le donneur quaternaire est présumé de configuration labile.
Une seule géométrie est possible dans le complexe, 6-28. Neuf ligands achiraux doivent être pris en considération:

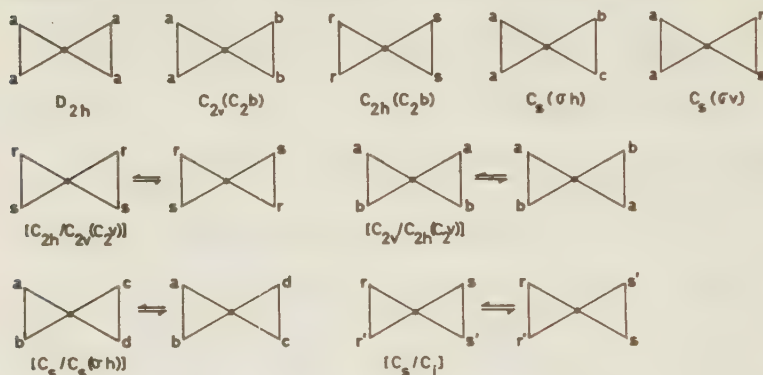


Tableau 1.5.3.1 Quinquédentés spirannoïdes

Ligand	Complexes	tot.	Ligand	Complexes	tot.
D_{2h}	C_{2v}	1	$[C_{2h}/C_{2v}(C_{2v})]$	$C_s + 2C_{2v}$	3
$C_{2v}(C_{2b})$	C_s	1	$[C_{2v}/C_{2h}(C_{2v})]$	$C_s + C_2^*$	"
$C_{2h}(C_{2b})$	"	"	$[C_s/C_s(\sigma_h)]$	$2C_1^*$	4
$C_s(\sigma_h)$	C_1^*	2	$[C_s/C_i]$	$2C_s + C_1^*$	"
$C_s(\sigma_v)$	$2C_s$	"			

5.3.2. Polycycliques condensés

Sept types de ligands peuvent être envisagés ici, dont la plupart déterminent entièrement la géométrie du complexe:



Ligand:	I	II	III	IV	V	VI	VII
Géométries:	6-23 6-24	6-25	6-26	6-27	7-24	7-9	8-18

Pour les types II et V, nous admettons que les donneurs tertiaires placés aux angles du carré dans la projection de la p. 38 sont de configuration flexible. S'ils sont rigides, le nombre d'isomères est réduit de moitié dans les systèmes IIb et Vb, les ligands chiraux donnant évidemment des diastéréomères au lieu de paires d'énantiomères.

Tableau 1.5.3.2 Quinquédentés polycycliques

Type I			
Complexes	$C_s + C_1^*$	$3C_1^*$	$2C_s + 2C_1^*$
total	3	6	

Type IIa								
Complexes	C_{2v}	C_s	C_s	$C_s + C_{2v}$	$C_s + C_1^*$	$3C_s$	$3C_s$	$C_s + C_1^*$
total	1	1	2	3	3			

Type IIb						
Complexes	$C_1^* + C_2^*$	$2C_{2v} + 2C_s$	$3C_1^*$	$2C_s + 2C_1^*$	$6C_s$	$3C_1^*$
total	4	6				

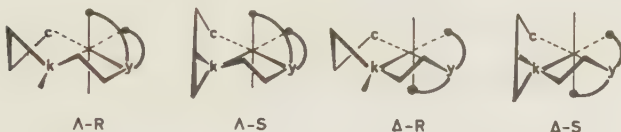
Types III, IV: se reporter aux structures correspondantes de géométrie 5-13 et 5-14 resp. (tableau 1.5.2.2).

Type Va					
Complexes	C_s	$2C_s$	C_1^*	C_1^*	$2C_s$
total	1	2	2		

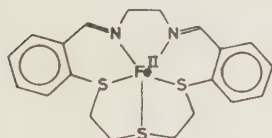
Type Vb						
Complexes	C_1^*	$2C_s$	$2C_1^*$	$2C_1^*$	$4C_s$	$2C_1^*$
total	2	4				

donc la symétrie de la forme 4-4 disparaît, le ligand étant dissymétrique. De même, la forme 4-3 (π -cis) est décomposée en deux paires d'énantiomères, déterminées par

- la chiralité du squelette de chélation 4-3
- la chiralité des donneurs secondaires, liée à la conformation des cycles de chélation

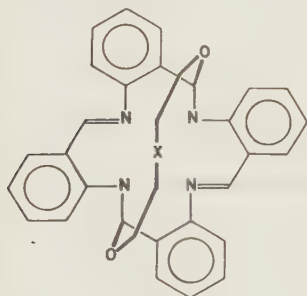


c) cyclique, cycle de 5 donneurs, type C_{2v}



Un isomère C_s et 2 paires C_1 sont présumés possibles. En pratique, la coplanarité des groupes imines impose l'isomère C_s .

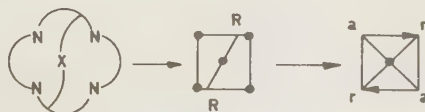
d) polycyclique bifurqué (type VII, C_2)



$X = NCH_3, S$

Les complexes ont été préparés par condensation in situ du diol sur les complexes de Ni^{II} et de Cu^{II} de la base de Schiff macrocyclique [16].

Réduction au type VII:
(R indique la config. abs. des carbones asymétriques)



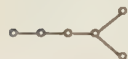
6. Ligands sexdentés

6.1. Acycliques

Les squelettes suivants seront examinés:



6.1.1. Linéaires



6.1.2. Ramifiés, type [2]



6.1.3. Ramifiés, type [3]



6.1.4. Ramifiés, type [23]

6.1.1. Linéaires

Les 5 géométries possibles correspondent aux structures de chélation suivantes (tableau 1):

$$\alpha\alpha\alpha\alpha = 5-8$$

$$\pi\alpha\alpha\pi = 5-10$$

$$\alpha\alpha\pi\alpha \left. \vphantom{\begin{matrix} \alpha\alpha\pi\alpha \\ \alpha\pi\alpha\alpha \end{matrix}} \right\} = 5-9$$

$$\alpha\pi\alpha\alpha$$

$$\alpha\pi\pi\alpha = 5-11$$

Ligand		Complexes	tot.
(akmmka)	homo-achiral	$3C_2^* + C_1^*$	8
(akmnlb)	hétéro-achiral	} $5C_1^*$	10
(rkmmks)	méso-achiral		

Pour les ligands homo-achiraux, les géométries $\alpha\pi\alpha\alpha$ et $\alpha\alpha\pi\alpha$ sont confondues.

6.1.2. Ramifiés, type [2]

Géométries: 5-7, 5-6, 5-5



Ligand		Complexes	tot.
a = b	homo-achiral	$C_s + 2C_1^*$	5
a ≠ b	hétéro-achiral	$5C_1^*$	10
a, b = r, s	méso-achiral	$2C_s + 4C_1^*$	"

6.1.3. Ramifiés, type [3]

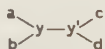
Géométries: 5-3, 5-4



Ligand		Complexes
$a = b, k = 1$	homo-achiral	$2C_1^* = 4$ isom.
$a \neq b, k \neq 1$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{hétéro-achiral} \\ \text{méso-achiral} \end{array} \right\}$	$4C_1^* = 8$ isom.

6.1.4. Ramifiés, type [23]

Géométrie: 5-2



Ligands	Complexes	tot.
$a=b=c=d, y=y'$	C_2^*	2
$(a=c) \neq (b=d), y=y'$	$2C_2^* + C_1^*$	6
$(a=b) \neq (c=d), y \neq y'$	C_1^*	2
$a=b \neq c, \neq d \quad y \neq y'$	$2C_1^*$	4
$a \neq b \neq c \neq d \quad y \neq y'$	$4C_1^*$	8

6.2. Cycliques6.2.1. Cycles de 6 donneurs

Le ligand peut adopter deux géométries dans le complexe: 6-1 (forme chaise) et 6-12 (forme hélice). La forme hélice est intrinsèquement chirale (symétrie D_2 ou inférieure).

Les éléments de symétrie de D_{6h} permettent de constituer 32 ligands types ressortissant à 20 groupes ponctuels de symétrie. Seuls 22 de ces ligands sont achiraux, les autres pouvant être ramenés à leurs analogues dont la projection plane possède un plan horizontal de symétrie, avec perte des éléments de symétrie réflexive du complexe de comparaison.

Ligands:

(Les donneurs ne sont pas affectés d'un symbole d'identification s'ils sont identiques)

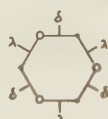
 D_{6h}  C_{6h}  C_{6v}  $D_{3h}(C_2)$  $D_{3d}(C_2)$  S_6  $D_{3h}(C_2b)$  $D_{3d}(C_2b)$  $C_{3v}(\sigma_d)$  $C_{3v}(\sigma_b)$  C_{3h}  D_{2h}  $C_{2v}(C_2d)$  $C_{2h}(C_2d)$  $C_{2v}(C_2b)$  $C_{2h}(C_2b)$  $C_{2h}(C_2v)$  $C_{2v}(C_2v)$  $C_s(\sigma_h)$  $C_s(\sigma_d)$  $C_s(\sigma_b)$  C_i

Tableau 1.6.2.1 Cyclo(sexdentés)

Ligands	Complexes		total
	6-1	6-12	
D _{6h}	D _{3d}	D ₂ [*]	1+PE = 3
C _{6h}	S ₆	C ₂ [*]	" "
C _{6v}	C _{3v}	C ₂ [*]	" "
D _{3h} (C ₂ d)	C _{3v}	C ₂ [*]	" "
D _{3d} (C ₂ d)	S ₆	C ₂ [*]	" "
S ₆	2S ₆	C ₁ [*]	2+PE = 4
D _{3h} (C ₂ b)	D ₃	C ₂ [*]	2PE = "
D _{3d} (C ₂ b)	2D _{3d}	C ₂ [*]	2+PE = "
C _{3v} (σd)	2C _{3v}	C ₁ [*]	" "
C _{3v} (σb)	C ₃ [*]	C ₁ [*]	2PE = "
C _{3h}	C ₃ [*]	C ₁ [*]	" "

Ligands	Complexes		total
	6-1	6-12	
D _{2h}	C _{2h}	D ₂ [*] +C ₂ [*]	1+2PE = 5
C _{2v} (C ₂ d)	C _s	C ₂ [*] +C ₁ [*]	" "
C _{2h} (C ₂ d)	C _i	C ₂ [*] +C ₁ [*]	" "
C _{2v} (C ₂ b)	C ₂ [*]	C ₂ [*] +C ₁ [*]	3PE = 6
C _{2h} (C ₂ b)	2C _{2h}	C ₂ [*] +C ₁ [*]	2+2PE = "
C _{2h} (C ₂ v)	C _i	3C ₂ [*]	1+3PE = 7
C _{2v} (C ₂ v)	C _s	3C ₂ [*]	" "
C _s (σh)	C ₁ [*]	3C ₁ [*]	4PE = 8
C _s (σd)	2C _s	3C ₁ [*]	2+3PE = "
C _s (σb)	C ₁ [*]	3C ₁ [*]	4PE = "
C _i	2C _i	3C ₁ [*]	2+3PE = "

6.2.2. Cycles de 5 donneurs

Géométries: 6-7, 6-11

Ligands		Complexes
a=d, b=c	homo-achiral	2C ₁ [*] = 4 isom.
a≠d, b≠c	hétéro-achiral	4C ₁ [*] = 8 isom.
a,d=r,s ; b,c=r',s'	méso-achiral	" " "

6.2.3. Cycles de 4 donneurs

Nous ne considérons que les 3 structures [1], [12] et [13]:



[1]



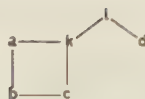
[12]



[13]

Type [1]:

Géométries: 6-13 (1 angulaire)
6-14 (1 coplanaire)



Ligands		Compl.	total
a = b	homo-achiral	$C_s + C_1^*$	1+ PE = 3
a ≠ b	hétéro-achiral	$3C_1^*$	3PE = 6
a, b = r, s	méso-achiral	$2C_s + 2C_1^*$	2+2PE = "

Type [12]:

Géométries: 6-9 (cycle bifacial)
6-16 (cycle plan)



Ligands	Complexes
a=b, k=l, c=d (homo-achiral)	$C_2^* + C_1^* = 4$ isom.
a≠b, k≠l, c≠d (hétéro-achiral)	$3C_1^* = 6$ "
a, b=r, s; k, l=r', s'; c, d=r'', s'' (méso)	" " "

Type [13]:

Géométries: 6-15 (cycle plan)
6-10, 6-2 (cycle bifacial)

La symétrie max. du ligand est D_{2h} . On peut constituer 16 ligands-types, dont 11 achiraux relevant de 5 groupes ponctuels:

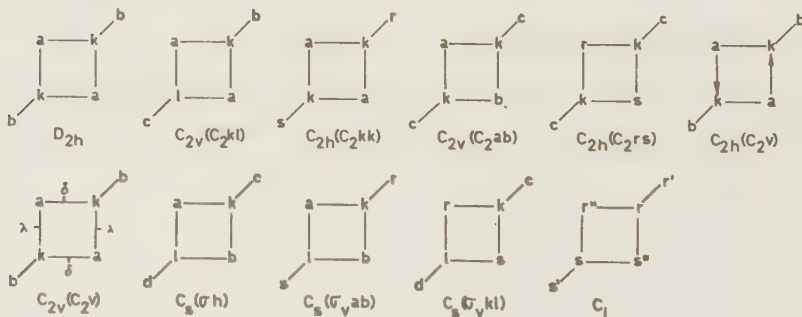


Tableau 1.6.2.3

Ligands	Complexes			total
	6-15	6-2	6-10	
D_{2h}	C_{2h}	C_{2v}	C_2^*	$2+ PE = 4$
$C_{2v}(C_2kl)$	C_s	C_s	C_1^*	" "
$C_{2h}(C_2kk)$	C_i	C_s	C_1^*	" "
$C_{2v}(C_2ab)$	C_2^*	C_s	C_1^*	$1+2PE = 5$
$C_{2h}(C_2rs)$	$2C_{2h}$	C_s	C_1^*	$3+ PE = "$
$C_{2h}(C_2v)$	C_i	C_2^*	$2C_2^*$	$1+3PE = 7$
$C_{2v}(C_2v)$	C_s	$2C_{2v}$	$2C_2^*$	$3+2PE = "$
$C_s(\sigma_h)$	C_1^*	C_1^*	$2C_1^*$	$4PE = 8$
$C_s(\sigma_{vab})$	C_1^*	$2C_s$	$2C_1^*$	$2+3PE = "$
$C_s(\sigma_{vkl})$	$2C_s$	$2C_s$	$2C_1^*$	$4+2PE = "$
C_i	$2C_i$	C_1^*	$2C_1^*$	$2+3PE = "$

6.2.4. Cycles de 3 donneurs

Les squelettes à considérer sont au nombre de quatre:



[1n]



[11]



[12]



[123]

Type [1n]:

Géométries: 6-21, 6-22



Ligands		Complexes
$a=b$	homo-achiral	$2C_1^* = 4$ isom.
$a \neq b$	hétéro-achiral	$4C_1^* = 8$ "
$a, b=r, s$	méso-achiral	" " "

Type [11]:



Géométrie: 6-20

Ligand	Complexes
$a=b$ <u>et</u> $c=d$	$C_1^* = 2$ isom.
$\{a=b\} \text{ ou } \{a \neq b\}$ $\{c \neq d\} \text{ ou } \{c=d\}$ y compris ligands méso	$2C_1^* = 4$ isom.
$a \neq b$ <u>et</u> $c \neq d$ y compris ligands méso	$4C_1^* = 8$ isom.

Type [12]:

Géométries: 6-8, 6-18, 6-19

Un seul type de ligand achiral donnant $3C_1^* = 6$ isomères

Type [123]:

Géométrie: 6-17

Les ligands dont la projection plane possède un axe binaire dans le plan du triangle donnent 1 PE, les autres ligands achiraux donnent 2 PE.

Ligand	Compl.	total
D_{3h}	C_3^*	PE = 2
C_{2v}	C_1^*	" "
C_{3h} , C_{3v}	$2C_3^*$	2PE = 4
autres achiraux	$2C_1^*$	" "

6.3. Spirannoïdes et polycycliques

6.3.1. Bicycliques non condensés

Un seul type de ligand est plausible, qui adopte la géométrie 7-17 dans le complexe. Les isomères qui en résultent sont assimilables à ceux des ligands ramifiés de type [23] (6.1.4).



6.3.2. Spirannoïdes

Squelettes:

(32)



(22)



Géométries:

7-13

7-6

Type (32)	Compl.	total
$a=b, c=d$	C_s	1
$a=b \left. \vphantom{\begin{matrix} a=b \\ c \neq d \end{matrix}} \right\} \text{ou } \left. \vphantom{\begin{matrix} a \neq b \\ c=d \end{matrix}} \right\}$	C_1^*	PE = 2
$a=b \left. \vphantom{\begin{matrix} a=b \\ c, d=r, s \end{matrix}} \right\} \text{ou } \left. \vphantom{\begin{matrix} a, b=r, s \\ c=d \end{matrix}} \right\}$	$2C_s$	"
$a \neq b, c \neq d$	$2C_1^*$	2PE = 4
$a, b=r, s; c, d=r', s'$	$4C_s$	"

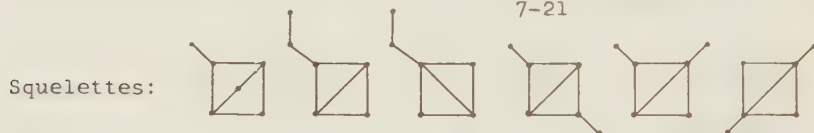
Type (22)	Compl.	total
$a=b$	C_1^*	PE = 2
$a \neq b \text{ ou } a, b=r, s$	$2C_1^*$	2PE = 4

6.3.3. Bicycliques condensés

Nous n'examinerons pas les ligands correspondant aux structures 7-7 et 7-10.



Type: I II III IV V VI
 Géométries: 7-1 7-15 7-4 7-2 7-5 7-22
 7-16 7-14 7-19 7-12
 7-21



Type: VII VIII IX X XI XII
 Géométries: 7-18 7-20 7-11 7-23 7-8 7-3

Type I			
Complexes	$C_s + C_1^*$	$3C_1^*$	$2C_s + 2C_1^*$
Total	3	6	

Type II					
		ou méso	ou méso	ou méso	ou méso
Complexes	C_2^*	C_1^*	C_1^*	$2C_2^*$	$2C_1^*$
Total	2	2		4	4

Type III a) cycle de 4 donneurs non prochiral

b) cycle de 4 donneurs prochiral

Ligands rigides: rotation du cycle de 4 donneurs autour de l'axe des donneurs tertiaires interdite.

Ligands flexibles: rotation permise.

Type IIIa			
		ou méso	ou méso
Complexes	$C_{2v} + C_2^*$	$C_s + C_1^*$	$C_s + C_1^*$

Type IIIb						
Complexes:						
rigide	$3C_2$	$C_{2v} + C_2^*$	$3C_1$	$C_s + C_1^*$	$C_s + C_1^*$	$3C_1$
flexible	$3C_2^*$	$2C_{2v} + 2C_2^*$	$3C_1^*$	$2C_s + 2C_1^*$	$2C_s + 2C_1^*$	$3C_1^*$

Type IV		Tous les donneurs sont différents, un seul ligand achiral possible, donnant $3C_1^* = 6$ isomères
---------	--	---

Type V		Comme type IV, $2C_1^* = 4$ isomères
--------	--	--------------------------------------

Type VI		
		ou méso
Complexes	C_1^*	$2C_1^*$

Type VIIa						
Complexes	C_S	C_1^*	$2C_S$	$2C_S$	$2C_S$	
Type VIIb						
Complexes:						
rigide	C_1	C_S	$2C_1$	C_1^*	$2C_S$	$2C_1$
flexible	C_1^*	$2C_S$	$2C_1^*$	$2C_1^*$	$4C_S$	$2C_1^*$

Type VIII		
Complexes	C_1^*	ou méso $2C_1^*$

Type IX			
Complexes	C_s	C_1^*	$2C_s$

Type X Complexes équivalents à ceux des sexdentés monocycliques, cycle de 4 donneurs, type [13], géométrie 6-10 (1.6.2.3)

Type XI Comme type IV, $C_1^* = 2$ isomères

Type XII Complexes équivalents à ceux des sexdentés monocycliques, cycle de 4 donneurs, type [13], géométrie 6-2 (1.6.2.3)

6.3.4. Polycycliques

Plus le nombre d'arêtes de chélation est élevé, plus les ligands sont évidemment rigides. En conséquence, la plupart des ligands polycycliques imposent au complexe une géométrie unique. Il devient dès lors avantageux de recourir plutôt aux structures de chélation complémentaires de celle du ligand polycyclique, en restreignant au besoin le nombre d'isomères en vertu de la rigidité possible du ligand. Ainsi, dans un cas extrême, un "ligand" octaédrique (12-1) possédant 6 donneurs différents ne donnera qu'un complexe C_1 , alors qu'on peut concevoir 30 manières de placer les donneurs dans ledit "ligand", constituant 15 PE.

Nous n'examinerons en détail que 5 systèmes simples, qui ont été réalisés ou nous paraissent avoir quelque chance de l'être.

					
Type:	I	II	III	IV	V
Géométries:	8-3 8-6	8-1 8-12	8-2	9-1	9-5

Pour les autres systèmes, il est toujours possible, soit de se reporter à des types analogues dont l'indice de chélation est inférieur, soit de recourir aux structures de chélation complémentaires (§).

Système	Sym.	Réf.	Système	Sym.	Réf.
8-4	C_2	7-14	9-2	C_s	8-2
8-5	C_1	4-14§	9-3	C_1	7-24
8-7	C_s	7-24	9-4	C_s	7-4
8-8	C_1	7-9	9-6	C_{2v}	3-4§
8-9	D_{4h}	4-10§	9-7	C_1	7-9
8-10	C_{2v}	7-4	9-8	C_s	7-23
8-11	C_1	4-8§	9-9	C_s	8-18
8-13	C_1	4-6§	10-1	D_{2h}	2-4§
8-14	C_s	7-13	10-2	C_2	2-3§
8-15	C_s	7-24	10-3	C_{2v}	2-2§
8-16	C_1	7-24	10-4	C_s	2-1§
8-17	C_1	7-9	11-1	C_{2v}	1-1§

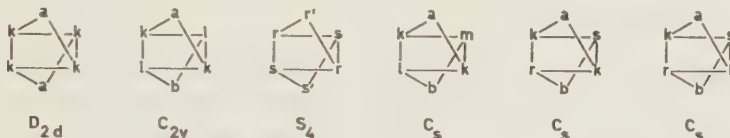
Type I: 11 ligands achiraux peuvent être formulés, à partir du ligand fondamental D_{2h}

 D_{2h}  $C_{2v}(C_{2ab})$  $C_{2h}(C_{2rs})$  $C_{2v}(C_{2b})$  $C_{2h}(C_{2b})$  $C_{2h}(C_{2v})$  $C_{2v}(C_{2v})$  $C_s(\sigma h)$  $C_s(\sigma b)$  $C_s(\sigma d)$  C_i

Ligand	Complexes		total
	8-3	8-6	
D_{2h}	C_{2h}	C_2^*	3
$C_{2v}(C_{2ab})$	C_s	C_1^*	"
$C_{2h}(C_{2rs})$	C_i	"	"
$C_{2v}(C_{2b})$	C_2^*	C_1^*	4
$C_{2h}(C_{2b})$	$2C_{2h}$	"	"
$C_{2h}(C_{2v})$	C_i	$2C_2^*$	5
$C_{2v}(C_{2v})$	C_s	"	"
$C_s(\sigma h)$	C_1^*	$2C_1^*$	6
$C_s(\sigma b)$	C_1^*	"	"
$C_s(\sigma d)$	$2C_s$	"	"
C_i	$2C_i$	"	"

Type II				
Complexes	8-1	C _s	C ₁ [*]	2C _s
	8-12	C ₂ [*]	C ₁ [*]	C ₁ [*]

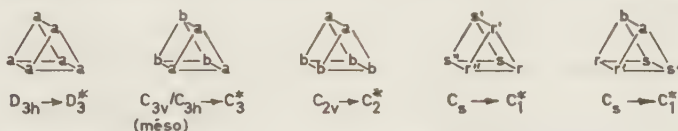
Type III: le ligand est rigide et ne forme qu'un complexe; en d'autres termes, les donneurs secondaires par lesquels passé l'axe S_4 ne sont pas interchangeables. La symétrie du complexe est celle du ligand et les systèmes entrant en ligne de compte peuvent être déduits de la géométrie 4-17 (tableau 1.3.1.2). Systèmes achiraux:



Type IV: le squelette trigonal prismatique donne deux antipodes D_3 par rotation d'une des faces triangulaires de 60° selon l'axe ternaire:



Les seuls éléments de symétrie pouvant être conservés dans un complexe de ligand achiral sont C_3 , C_2 et C_1

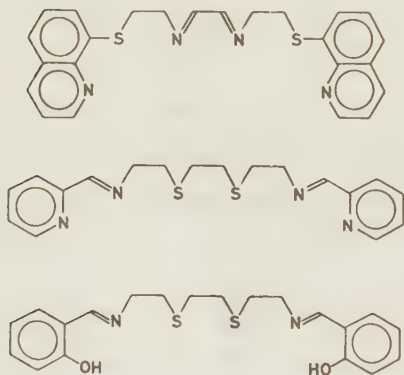


Type V				
Ligand	D_{3h}	D_3	C_{2v}	C_2
Complexes	C_{3v}	C_3	C_s	C_1
C_{3h}	C_{3v}	C_3	$C_s(\sigma_h)$	$C_s(\sigma_v)$
C_3^*	$2C_{3v}$	$2C_3$	C_1^*	$2C_s$

6.4. Exemples

Comme pour les ligands quinquédentés, nous ne citerons que des exemples de ligands connus formant des complexes octaédriques ou tétragonaux pyramidaux. Sauf mention particulière, ces exemples sont tirés de [9].

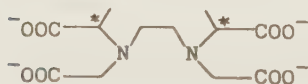
a) ligands linéaires (6.1.1)



Les complexes de Fe^{II} de ces deux ligands ne peuvent adopter que les géométries 5-11 ($\sigma\pi\pi\pi$) et 5-10 ($\pi\sigma\sigma\pi$) respectivement, du fait de la coplanarité des atomes d'azote tertiaires des groupes $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$ et $\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{py})$. En revanche, deux paires d'énantiomères ont été obtenues dans le complexe de Co^{III} du troisième ligand, où les extrémités pyridinealdimine sont rem-

placées par des groupements salicylaldimines. Il apparaît donc qu'une paire d'énantiomères se forme, dans laquelle les deux azotes sont angulaires.

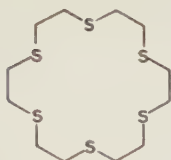
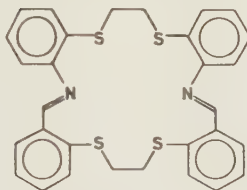
b) ligand ramifié, type [23] (6.1.4)



Trois paires d'énantiomères sont permises avec ce ligand [17], si l'on ne tient pas compte de la stéréosélectivité

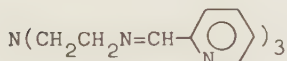
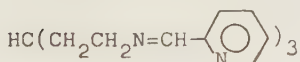
induite par les deux groupes méthyles des chaînes latérales, ni de la configuration absolue des carbones asymétriques. Le nombre total d'isomères possibles si l'on admet les trois configurations absolues du ligand (RR, SS et RS) se monte à 20, soit $C_1^* + 2C_2^* = 6$ isomères pour chacun des ligands RR et SS et $4C_1^* = 8$ isomères pour le ligand méso (RS), dans lequel les deux groupes acétate sont considérés comme deux donneurs différents. En effet, les deux azotes auxquels ils sont rattachés ne sont plus équivalents, étant porteurs de bras coordonneurs distincts (R ou S).

c) ligands cycliques, cycles de 6 donneurs (6.2.1)

 S_6-18  N_2S_4-20

Du seul point de vue géométrique, le macrocycle S_6-18 pourrait donner 3 isomères (D_{3d} chaise et D_2^* hélice). Seule la forme chaise a été observée dans les complexes de Co^{II} et Ni^{II} . De même, le macrocycle N_2S_4-20 , qui peut être ramené au squelette $C_{2v}(C_2b)$ (p.44) pourrait donner 6 isomères (C_2^* chaise et $C_2^* + C_1^*$ hélice), si les deux donneurs azotés n'étaient pas contraints d'adopter une géométrie coplanaire. Le complexe résultant est donc une paire d'énantiomères C_2 .

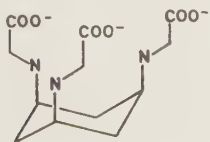
d) ligands bifurqués, type



La réduction au type cyclique avec cycle de 3 donneurs [123] (géométrie 6-17) se passe de commentaires. Les complexes octaédriques de Fe^{III} et Co^{III}

du premier ligand ont été décrits. Dans le complexe de Ni^{II} du second ligand, l'azote tertiaire remplaçant le groupe méthine coiffe une face triangulaire de l'octaèdre, à 3,25 Å de l'ion métallique [18].

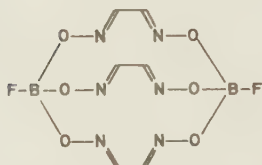
e) ligand cyclique, type [123] (6.2.4)



Le ligand cis,cis-triamino-1,3,5-cyclohexane- N,N',N'' -triacétate constitue probablement l'exemple le mieux connu. La chiralité du complexe de Co^{III} a été reconnue

[19], mais le dédoublement n'a pas été réalisé jusqu'ici.

f) ligand bicyclique condensé, type II (6.3.3)



Un seul ligand de ce type nous est connu [20]. Le complexe neutre de Co^{II} adopte une géométrie très voisine de celle du prisme trigonal suggéré par le ligand, alors que le tétrafluoroborate du complexe de Co^{III} est

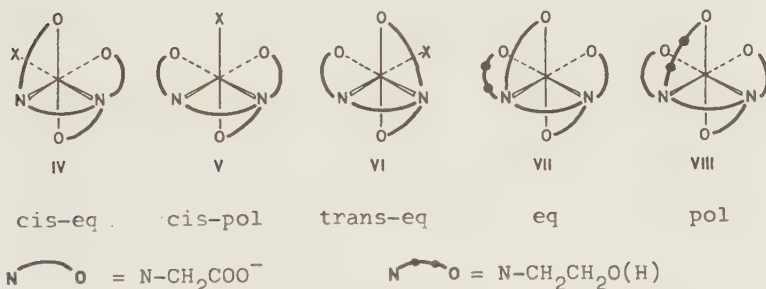
intermédiaire entre le prisme trigonal et l'octaèdre.

2. RECHERCHE ENTREPRISE

=====

2.1. Enoncé du problème

Les complexes de cobalt(III) avec des ligands quinquédentés ramifiés du type EN3A autorisent théoriquement la formation de trois isomères géométriques, cis-équatorial (IV), cis-polaire (V) et trans-équatorial (VI), correspondant respectivement aux structures 4-2, 4-3 et 4-4 du tableau 1. Le ligand HETA permet en outre la coordination du groupe alcool ou de sa base conjuguée, donnant deux isomères sexdentés chiraux VII et VIII :



La formation des aquocomplexes ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$) avec EN3A, META et HETA comme ligands principaux à partir d'halogénocomplexes sera étudiée. La stabilité configurationnelle des aquocomplexes et de leurs bases conjuguées, ainsi que celle des complexes de HETA sexdenté sera examinée.

2.2. Isomérisie géométrique dans les complexes octaédriques inertes d'aminocarboxylates, aperçu bibliographique

Une étude de BOSNICH & COLL. [21] sur les contraintes stériques dans les complexes de ligands pluridentés linéaires présente un relevé des facteurs pouvant déterminer la formation préférentielle de certains isomères géométriques. Les effets cités peuvent se répartir en trois groupes :

- 1) Interactions géométriques directes : répulsions stériques, exigences conformationnelles des ligands, géométrie des atomes coordinateurs, tension dans les cycles de chélation consécutifs, taille de l'ion central et des atomes coordinateurs, etc.
- 2) Facteurs géométriques indirects : relation entre taille des cycles de chélation et effet chélate, exigences électroniques de l'ion central, solvation, maille cristalline, etc.
- 3) Effets spécifiques : ponts hydrogène, répulsion entre groupes électronégatifs voisins, effet trans, etc.

L'importance relative de ces différents facteurs n'est pas clairement établie. Il est fréquent que plusieurs effets agissent contradictoirement. En outre, dans la formation des complexes inertes, la composition isomérique des produits de réaction ne reflète pas forcément leur stabilité relative.

Ainsi, la composition isomérique des complexes $[\text{Co}(\alpha\text{-aminocarboxylate})_3]^0$ dépend des conditions de synthèse [22][23]. De même, la synthèse directe de $[\text{Co}(\text{IDA})_2]^-$ donne essentiellement l'isomère fac-cis (4-15) à basse température, alors qu'à chaud on obtient l'isomère fac-trans (4-16), thermodynamiquement plus stable ($K_{\text{trans/cis}} \sim 4$ à temp. amb.) [24][25]. La composition isomérique des complexes $[\text{Co}(\text{EDDA})\text{-(diamine)}]$ (diamine = $(\text{NH}_3)_2$, en, bipy, phen) varie également avec la température, l'isomère $\pi\pi$ (4-14 ou 3-3) se formant de préférence à température élevée [26][27]. Aucun complexe de Co^{III} avec EDDA coplanaire (3-4) n'est d'ailleurs connu à ce jour.

En revanche, LIU [28] a obtenu l'isomère $\pi\pi$ -[Pt(EDDA)Cl₂]⁰ en traitant [Pt(EDDA)]⁰ (plan carré) par Cl₂ sous conditions modérées, la réaction sous conditions énergiques conduisant à fac[Pt(EDDA)Cl₃]⁻ où EDDA est tridenté. En prolongeant la durée de formation des complexes [Co(BADA)(gly)]⁻ (BADA = ⁻OOCCH₂CH₂N(CH₂COO⁻)₂, β -alanine-N,N-diacétate), on favorise les isomères trans(N) au détriment des cis(N) [29]. Enfin, la formation de [Co(EDTA)Br]²⁻ peut en principe donner trois isomères; les conditions et la méthode de synthèse semblent déterminer le rapport entre les isomères présents, cis-équatorial(IV) et cis-polaire(V) [30][31].

Malgré l'incertitude que reflètent ces quelques exemples, il est possible de discerner assez nettement l'influence de certains facteurs dans nombre d'autres cas. Nous nous bornerons à quelques systèmes choisis, le cas des ligands quadridentés flexibles ayant été traité en détail par BRUBAKER & COLL. [32]. Une étude de BERNAUER [33], consacrée au problème de la diastéréosélectivité, examine les effets de la taille des cycles chélatés et des substituants chiraux dans ces cycles. Les arguments qu'elle présente peuvent être étendus à d'autres types de stéréosélectivité géométrique. En outre, les complexes de cobalt(III) avec EDDA ont été passés en revue par IGI & DOUGLAS [34] et par KURODA & WATANABE [27].

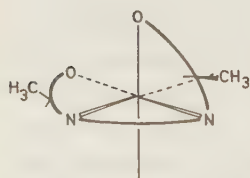
L'importance des substituants portés par les chaînes carboxylates peut être illustrée par le comportement de [Co(EDPA)]⁻ (EDPA = éthylène-diamine-N,N'-diacétate-N,N'-di- α -propionate, méso ou racémique) [17]. Les chaînes α -propionate occupent spécifiquement des positions méridiennes¹⁾. SCHOENBERG & COLL. [36] ont étudié un système assez comparable avec le ligand quadridenté linéaire RR- ou SS-EDDP (EDDP = éthylènediamine-N,N'-di- α -propionate). Les rendements relatifs des isomères obtenus avec en et R-pn comme ligands auxiliaires sont rassemblés dans le

¹⁾ Nous désignons arbitrairement par équatorial le plan N-M-N dans les complexes de diamino-polycarboxylates [35].

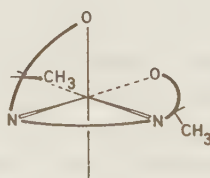
tableau 2.1. On observera que les conformations des cycles éthylènediamine et O-Co-N équatorial et la configuration absolue de l'azote coplanaire ne sont pas définies de manière certaine dans les isomères $\alpha\pi$ (IX,X), le groupe méthyle du cycle équatorial tendant à adopter une position quasi-équatoriale qui défavorise l'isomère IX en imposant au cycle diamine une conformation voisine de l'enveloppe..

Tableau 2.1

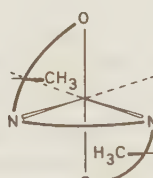
Complexe	$\Delta (\alpha\alpha)$	$\Lambda (\alpha\alpha)$	$\Delta (\alpha\pi)$
$[\text{Co}(\text{SS-EDDP})(\text{en})]^+$	3,8	3,7	1
$[\text{Co}(\text{SS-EDDP})(\text{R-pn})]^+$	10	1	$\ll 1$
$[\text{Co}(\text{RR-EDDP})(\text{R-pn})]^+$	3,5	1	$\ll 1$



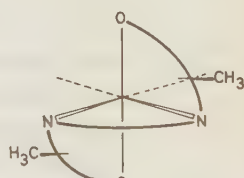
IX
 $\Delta(\alpha\pi)$



X
 $\Delta(\alpha\alpha)$



XI
 $\Lambda(\alpha\alpha)$

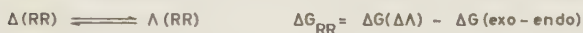
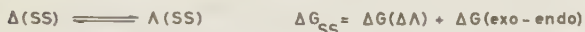


XII
 $\Delta(\alpha\alpha)$

Diastéréomères de $[\text{M}^n(\text{SS-EDDP})]^{(n-2)+}$

Les isomères $\Lambda(\alpha\pi)[\text{Co}(\text{SS-EDDP})(\text{en})]^+$ (IX) et son énantiomorphe n'ont pas été observés. Le ligand accuse une préférence très nette pour la géométrie $\alpha\alpha$ (4-13), comme EDDA. L'effet des groupes méthyle du ligand principal est très peu prononcé dans l'isomère $\alpha\alpha$: les complexes Δ - (XII) et Λ - $[\text{Co}(\text{SS-EDDP})(\text{en})]^+$ (XI) se forment en quantités voisines. En revanche,

une ségrégation plus nette est observée avec R-pn, mais il est remarquable que le ligand bidenté domine nettement le ligand quadridenté : l'isomère Δ est favorisé dans les deux complexes de R-pn, bien que les isomères "endo" [33] $\Delta(\text{RR-EDDP})$ et $\Lambda(\text{SS-EDDP})$ soient moins favorables qu'avec en. Si l'on admet que les rapports observés correspondent aux différences d'énergie libre et qu'on pose



on obtient pour $\Delta G(\text{exo-endo}) \sim 0,3$ kcal/mol et pour $\Delta G(\Delta\Lambda) \sim 1$ kcal/mol. Or, les rendements des diastéréomères $\Delta[\text{Co(EDDA)(R-pn)}]^+$: $\Lambda[\text{Co(EDDA)(R-pn)}]^+$ [37] sont dans un rapport 1,8 : 1; il se confirme donc que les substituants méthyle des chaînes carboxylates accentuent la stéréosélectivité induite par R-pn d'un facteur voisin de 3. Il convient cependant de souligner que toute interprétation détaillée de ces résultats est sujette à caution, l'équilibre entre les isomères n'étant pas nécessairement atteint. En outre, pour EDPA comme pour EDDP, la conformation du cycle éthylènediamine et, surtout, celle des cycles aminocarboxylates pourrait être appréciablement différente de celle qu'on observe dans $[\text{Co(EDTA)}]^-$ [38][39] ou $[\text{Co(EDDA)}_2]$ [40][41].

L'influence des substituants alkyle portés par un azote coordinateur dans un aminocarboxylate peut se marquer de deux manières. D'une part, l'encombrement ainsi produit peut réduire la stabilité des complexes, comme par exemple dans les ligands N,N'-dialkyl-EDDA [11] ou MIDA [25]. Cet encombrement contribue certainement à la sélectivité géométrique manifestée par les complexes de sar [42], MIDA [43][44][45] ou proline-N-acétate [46] ou -N-propionate [47]. Notons que l'effet d'une telle substitution sur la solvatation du complexe ne semble pas avoir été étudié en détail. L'autre conséquence de cette substitution, si l'azote est membre d'un cycle éthylènediamine, sera de placer le substituant en position quasi-équatoriale [41][48][52]. L'isomère

$\alpha\pi[\text{Co}(\text{N,N}'\text{-dialkyl-EDDA})(\text{en})]^+$, par exemple, s'en trouvera encore déstabilisé vis-à-vis de l'isomère $\alpha\alpha$, comparative-ment au complexe de EDDA [11].

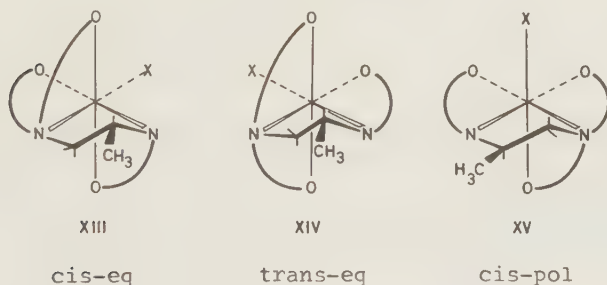
Les interconversions entre isomères sont, pour leur part, fréquemment liées à des inversions de la configuration absolue d'un azote portant un proton. La stabilité configurationnelle est cependant assez grande, comme le montre le rapport des vitesses (échange H-D)/(racémisation), voisin de 4'000 dans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{sar})]^{2+}$ [53], de 10'000 dans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Meen})]^{3+}$ [54].

Comme l'a illustré l'exemple des complexes $[\text{Co}(\text{EDDP})(\text{R-pn})]^+$, les substituants portés chiralement par un pont diamine semblent exercer une influence directrice beaucoup plus prononcée que des substituants analogues sur des cycles carboxylates, dont la conformation est aussi plus voisine du plan. Un célèbre travail de DWYER & GARVAN [55] a montré que PDTA forme des complexes stéréospécifiques quinquédentés ou sex-dentés avec Co^{III} , Cr^{III} , Rn^{III} et même Cu^{II} . Dans l'étude préliminaire parue sur EDPA, il semble en revanche que le complexe de Co^{III} ne se forme pas avec une stéréosélectivité complète [17]; il est vrai que la composition isomérique du ligand coordonné ou celle du complexe n'ont pas encore pu être entièrement déterminées. Le cas du ligand PTNTA (PTNTA = diamino-2,4 pentane-N,N',N'-tétracétate) est également significatif. Dans les complexes de Co^{III} , les ligands RR et SS sont sexdentés, alors que le ligand RS = méso est quinquédenté seulement [56]. Mentionnons cependant que $[\text{Rh}(\text{R-PDPA})]^-$ subit une photo-mutarotation réversible au cours de laquelle le groupe méthyle passe de la position équatoriale (configuration $\Delta\Delta\Delta$) à la position axiale ($\Delta\Delta\Delta$). Le passage à l'état excité ne s'accompagne pas d'une déchélation [57].

Les complexes de CDTA (CDTA = trans-diamino-1,2 cyclohexane-N,N,N',N'-tétracétate) se forment stéréospécifiquement aussi. Il est intéressant de noter que la mobilité d'un bras carboxylate non coordonné est fortement réduite dans un tel ligand, ce que trahissent p.ex. les difficultés rencontrées

dans les essais de préparation de complexes quinquédentés [55][58], ou la rapidité d'élimination de l'hétéroligand dans le chloro- ou l'aquocomplexe [59][60]. Ainsi, la chélation du 4e groupe acétate est 5'000 fois plus rapide dans $[\text{Co}(\text{CDTA})\text{Cl}]^{2-}$ que dans $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Cl}]^{2-}$ [59]. Dans une moindre mesure d'ailleurs, l'élimination d'un hétéroligand (H_2O , OH^- , Br^- , Cl^-) est accélérée par la présence du groupe méthyle de PDTA, l'énergie d'activation de la réaction étant en outre abaissée [61].

MARICONDI & MARICONDI [62] ont étudié récemment les complexes $[\text{Co}(\text{R-PD3A})\text{NO}_2]$ ($\text{PD3A} = (\text{OOCCH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_2\text{COO}^-$, propylènediamine-N,N,N'-triacétate). Sur la base des spectres RMN, CD, ir et visible, ces auteurs attribuent aux deux isomères observés les structures XIII et XIV. Parmi les nombreux facteurs qu'un tel système fait intervenir, il semble donc que la tension due aux cycles équatoriaux consé-

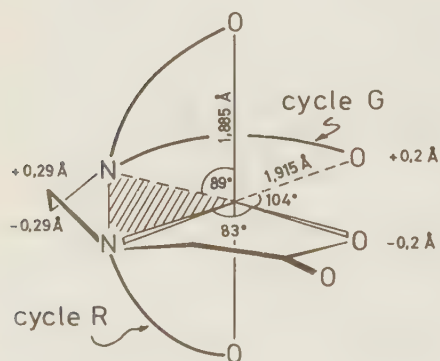


Isomères de $[\text{Co}(\text{R-PD3A})\text{X}]^-$

cutifs de l'isomère cis-polaire (XV) soit suffisamment élevée pour dominer la tension angulaire sur l'azote tertiaire dans l'isomère trans-équatorial (XIV). Dans ce dernier, la conformation du cycle diamine devrait être différente de la forme gauche habituelle et plutôt voisine de la forme enveloppe. Ces deux facteurs ne sont pas assez exigeants pour éliminer l'isomère trans, comme l'a montré la préparation

d'un isomère analogue de $[\text{Co}(\text{u-EDDA})(\text{en})]^+$ (u-EDDA = éthylènediamine-N,N-diacétate) [63]. En outre, les ligands N-alkyl-EN3A ne donnent pas d'isomère trans-équatorial [51] et l'absence du groupe méthyle dans $[\text{Co}(\text{EN3A})(\text{NO}_2)]^-$ semble déstabiliser notablement cet isomère, en facilitant en particulier les changements de conformation du cycle diamine.

Alors que l'effet trans, s'il était actif dans de tels systèmes prédirait un isomère cis-polaire (V) pour $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{X}]^{2-}$ ou $[\text{Co}(\text{HETA})\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_2^-$) [64], WEAKLIEM & HOARD [38], dans une analyse de structure aux rayons X, ont mis en évidence les tensions considérables subies par les cycles acétates équatoriaux (G) dans NH_4^+ et $\text{Rb}[\text{Co}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig.1). L'angle N - Co - O est nettement réduit, alors que la distance Co - O croît, trahissant un affaiblissement de la liaison. Dans les cycles méridiens (R),



$\pm 0,29 \text{ \AA}, \pm 0,2 \text{ \AA} =$ cotes par rapport au plan N-M-N

Angle dièdre, cycles équatoriaux (G) : $\varphi = 30^\circ$

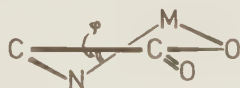
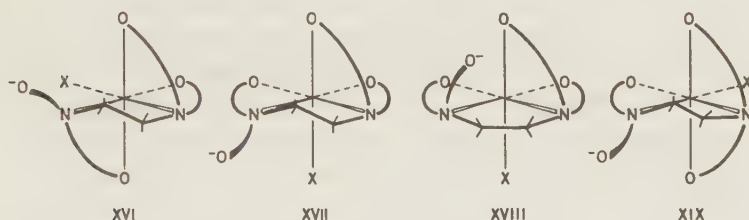


Fig. 1. Paramètres géométriques dans $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (d'après [38])

en revanche, les valeurs sont plus normales et plus proches d'une conformation plane. SMITH & HOARD [65] ont également montré que la molécule d'eau coordonnée dans

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ se trouve en position équatoriale. Il en va de même pour $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]$ [66]. Ces deux derniers exemples montrent en outre qu'un groupe carboxylate protoné peut être coordinateur. D'autres isomères ou conformères sont théoriquement possibles [65], qui comptent 2 cycles G et 1 cycle R (XVII, XVIII) ou 1 cycle G et deux cycles R (XVI, XIX):

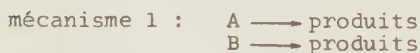


Les isomères XVII et XVIII diffèrent par la configuration absolue de l'azote porteur du bras non coordonné. Ces isomères subissent les tensions dues à la présence de deux cycles G, l'isomère XVIII étant en outre soumis à une déstabilisation importante du fait de la conformation éclipsée du cycle diamine et de l'encombrement dû au bras carboxylate libre. Cet encombrement affecte aussi l'isomère trans-équatorial XIX, où la tension angulaire sur l'azote et la conformation enveloppe du cycle diamine constituent également des facteurs peu favorables.

Dans de nombreux travaux concernant des complexes inertes de Co^{III} avec un hétéroligand (Cl^- , Br^- , NO_2^- , H_2O) et EDTA [67][68], PDTA [55][61], HETA ainsi que ses formes sexdentées [69][70], META [70] ou EN3A [71], les techniques de RMN et de spectroscopie électronique et CD ont été fréquemment mises à contribution, de même que des

méthodes cinétiques, en particulier la mesure des vitesses de chélation ou d'hydrolyse des halocomplexes. Tous ces travaux concluent à la présence d'un seul isomère géométrique, en invoquant fréquemment les résultats de l'analyse structurale [37] de $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{EDTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Néanmoins, MORRIS & COLL. [72], reprenant un ancien travail cinétique, concluent à la présence de deux isomères dans $[\text{Co}(\text{HEDTA})\text{Br}]^-$, observation confirmée par RMN pour ce complexe et pour le chlorocomplexe analogue. La chélation par le dernier bras acétate se déroulerait soit en deux réactions parallèles (mécanisme 1), soit en deux réactions successives comprenant un équilibre préliminaire entre deux isomères (mécanisme 2) :



Le second mécanisme semble plus plausible aux auteurs, qui trouvent pour les constantes de vitesse de premier ordre k_1 et k_2 les valeurs $1,85 \times 10^{-4}$ et $3,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour le bromocomplexe, et $k_1 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour le chlorocomplexe (30°C). La coïncidence des valeurs de k_1 pour les deux halogénures est frappante et suggère que la réaction du bromocomplexe se déroule bien selon le second mécanisme. L'isomère "lent" B représenterait 83% du mélange de départ et comprendrait un bras carboxylate placé de telle sorte qu'il ne puisse joindre la position de coordination laissée libre par le départ de l'halogénure (XVIII ou XIX). Dans un travail antérieur, MORRIS & BUSCH [73] avaient observé des perturbations dans les cinétiques de chélation ou d'hydrolyse acide de $[\text{Co}(\text{HEDTA})\text{Br}]^-$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$ et avaient conclu à la présence de plus d'un isomère géométrique. GROSSMAN [59] confirme que $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Br}]^{2-}$ forme deux isomères à partir de Co^{2+} et EDTA, soit 45% cis-eq et 55% cis-pol, les vitesses de chélation du groupe acétate libre étant dans un rapport 6,7:1

en faveur de l'isomère cis-équatorial.

Récemment, HAWARTH & COLL. [31] ont étudié par RMN (^{13}C) les complexes $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Cl}]^{2-}$ et $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Br}]^{2-}$. Ils concluent à la présence d'un seul isomère dans le chloro-complexe, alors que la composition isomérique du bromo-complexe dépend de la méthode de synthèse, la méthode de GROSSMAN [59] donnant plus de 95% d'isomère cis-polaire, alors que l'oxydation de Co^{2+} par Br_2 en présence de EDTA donne un mélange d'isomères. L'élimination du brome étant catalysée par le brome [30] et les mesures cinétiques de cette catalyse n'ayant révélé qu'une particule réagissante, il n'est pas exclu que la composition isomérique du produit dépende très fortement des conditions précises de synthèse.

TANNER & HIGGINSON [69] ont réexaminé et approfondi une étude antérieure de WOOD & HIGGINSON [74] sur $[\text{Co}(\text{HETA})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$) et $[\text{Co}(\text{HETA})]$ ainsi que sa base conjuguée. Ils écartent l'explication donnée précédemment qui invoquait la présence d'isomères géométriques pour les participants quinqué- et sexdentés du système $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{HETA})]_{\text{aq}}^-$ bases conjuguées.

L'abondante bibliographie rassemblée par BELL & BLACKMER [35] sur les aquo- et nitrocomplexes de Co^{III} avec des aminopolycarboxylates quinquédentés fait le point des études RMN sur le sujet. Ces auteurs concluent à la présence des isomères cis-équatoriaux uniquement, donc à l'exclusion des isomères cis-polaires [58][75]. Notons que la structure trans-équatoriale est écartée de la discussion, alors qu'un travail ultérieur déjà mentionné [62] attribue la structure trans-eq $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{NO}_2]^-$ au complexe annoncé comme un nitrito-complexe cis-équatorial par BLACKMER & COLL. [71], par analogie avec trans-eq $[\text{Co}(\text{R-PD3A})\text{NO}_2]^-$.

L'effet des tensions cycliques a pu être élégamment illustré dans les ligands diaminopolycarboxylates contenant des bras β -propionate et acétate [76] ou S-aspartate [77][78][79]. Dans tous les cas, les cycles à 6 membres sont équatoriaux, mettant en évidence ainsi l'accroissement de

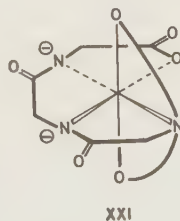
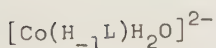
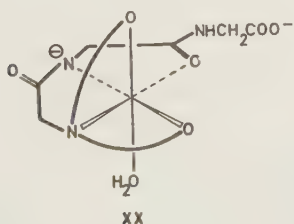
stabilité conféré par la flexibilité du cycle élargi. Le ligand EDDDA (EDDDA = éthylènediamine-N,N'-diacétate-N,N'-di- β -propionate) [76] n'a d'ailleurs pas permis la préparation de complexes quinquédentés.

De même que la stabilité des cycles équatoriaux croît lorsqu'on allonge les bras carboxylates, elle augmente si l'on élargit le cycle diamine de 5 à 6 membres. Ainsi, $[\text{Cr}(\text{TNTA})]^-$ (TNTA = diamino-1,3 propane-N,N',N'-tétracétate) est sexdenté [45], alors que le complexe $[\text{Cr}(\text{EDTA})]^-$ sexdenté n'a jamais été obtenu [80]. De telles manipulations affectant la taille des cycles font cependant intervenir d'autres facteurs, parfois moins directement liés aux tensions cycliques, comme l'effet chélate. Ainsi, ANDEREGG [81] a montré que la stabilité des complexes d'ions bivalents avec les homologues de EDTA $(\text{OOCCH}_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ ($2 \leq n \leq 8$) tombe brusquement lorsque n passe de 2 à 4 pour des ions du type A, alors que cette chute ne se produit que lors du passage $n = 4$ à $n = 5$ pour les autres bivalents examinés (sauf Hg^{2+}). Il semble donc que ce facteur ne soit pas important dans les complexes qui nous intéressent ici.

Le mémoire classique de COREY & BAILAR [82] sur l'analyse conformationnelle des cycles diamine de 5 membres a ouvert la voie à de nombreux travaux dans ce domaine. Un formalisme de minimalisation des énergies de tension a été développé [83][84] et appliqué à des systèmes de polyamines [85][86][87]. Dans le domaine des aminopolycarboxylates, la situation est en revanche encore peu claire. En particulier, à part un travail sur les complexes labiles de EHPG (EHPG = éthylènedi-o-hydroxyphényl-glycine) [88], aucune étude des énergies relatives des différents isomères ne nous est connue sur des complexes sexdentés formant des cycles à 5 et à 6 membres. Les stabilités relatives des isomères cis-eq, trans-eq et cis-pol de complexes pentacoordinés ne sont guère décrites que de manière qualitative dans des sys-

tèmes inertes. Il pourrait être utile d'étudier par exemple l'équilibre des différentes formes avec un ligand du type TN3A (TN3A = diamino-1,3 propane-N,N,N'-triacétate). Le complexe de Co^{III} obtenu par décomposition thermique du complexe de TNTA possède un spectre électronique assez intéressant, si on le compare avec celui de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$ ou de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$ [89]. La flexibilité du cycle diamine et les conformations nouvelles que permet ce ligand devraient pouvoir contribuer appréciablement à la réduction des tensions cycliques et abaisser la barrière énergétique séparant l'isomère cis-polaire de l'isomère cis-équatorial.

Il n'est pas fréquent de trouver un groupe iminodiacétate occupant trois positions périphériques de coordination. Si l'on excepte les complexes de NTA quadridentés, l'isomère correspondant de $[\text{Co}(\text{u-EDDA})(\text{en})]^+$ [63] et les nitro-complexes de Co^{III} avec PD3A et EN3A [62], les ligands de ce type semblent tous préférer une géométrie angulaire de l'azote, sauf si des éléments géométriques contraignants s'y opposent. Ainsi les complexes de Co^{II} et Ni^{II} avec di-, tri- ou tétraglycine-N,N-diacétate [90] se forment d'abord par coordination du groupe iminodiacétate, puis, lorsque le pH est augmenté, ils perdent un ou deux protons sur les azotes peptidiques qui deviennent obligatoirement coplanaires. Cette coplanarité impose soit l'isomère cis-pol pour des aquo-complexes (XX), soit l'isomère peri(IDA) pour les complexes sexdentés (XXI):



L = triglycine-N,N-diacétate

Une contrainte analogue est exercée par le ligand tridenté pyridinedicarboxylate-2,6 (PDC) [43]. Le complexe $[\text{Co}(\text{PDC})(\text{dien})]^+$ est donc bis(périphérique), alors qu'avec IDA et MIDA, les complexes obtenus sont de préférence faciaux. Les ligands tridentés comme proline- et alanine-N-acétate ou N-propionate ou sarcosine-N-propionate ne donnent que des isomères faciaux [46][47][91].

3. HYDROLYSE DES HALOGENOCOMPLEXES

Les hydrolyses de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$, $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$, $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$ ont été suivies par spectrophotométrie et, pour les deux premiers, par polarimétrie.

Les influences du pH et de la force ionique ont été examinées. Les variations de force ionique ont été obtenues par addition de NaClO_4 . Le pH a été fixé à l'aide des tampons suivants :

pH 2	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$
3	" "
4	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$
5	" "
6	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$
7.2	" "

Enfin, les intermédiaires formés par l'action de Hg^{2+} ou de Ag^+ sur $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$ ont été examinés par spectrophotométrie et par potentiométrie.

3.1. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$

Les mesures effectuées sont rassemblées dans les tableaux 3.1.1 (spectrophotométrie) et 3.1.2 (polarimétrie). Sauf indication contraire, les mesures spectrophotométriques ont eu lieu à 510 nm, les solutions étant env. 6×10^{-3} M en complexe.

Les spectres du chlorocomplexe et de l'aquocomplexe sont reproduits dans la fig.2. A titre d'exemple, la fig.3 donne le graphe $\ln|D_\infty - D_t| = f(t)$ pour la mesure 13. Dans les limites de l'erreur expérimentale, toutes les mesures donnent un graphe de premier ordre en complexe pendant au moins deux périodes, sauf la mesure 8, perturbée par la décomposition du complexe et pour laquelle D_∞ a été obtenu par extrapolation du graphe $D_t = f(t)$.

Tableau 3.1.1 Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$ (spectrophotométrie)

No	T °C	pH	NaClO_4 M	$k \times 10^5$ s^{-1}	Remarques
1	50	2	1	6,5	décomposition 1,6(410nm); 1,4(600nm) pH 5,5 $\rightarrow$ 3 0,95(410); 0,93(600) cf.fig.3
2	50	4	1	6,3	
3	50	2	1	5,8	
4	40	2	1	1,55	
5	40	4	1	1,33	
6	40	5	1	1,38	
7	40	6	1	1,83	
8	40	6,7	1	3,5	
9	40	2	0,4	1,60	
10	40	2	0,1	1,20	
11	40	2	0	1,20	
12	40	*	0	1,33	
13	35	2	1	0,92	

* pas de tampon ajouté

Tableau 3.1.2 Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$ (polarimétrie)

No	T °C	pH	$k \times 10^5, \text{s}^{-1}$			Remarques
			578 nm	436 nm	365 nm	
14	50	2	6,7	6,2	5,7	cf.fig.4
15	40	2	1,65	1,77	1,60	
16	40	3	1,95	1,88	1,97	
17	40	4	1,77	1,88	1,78	
18	35	2	1,20	1,03	1,03	

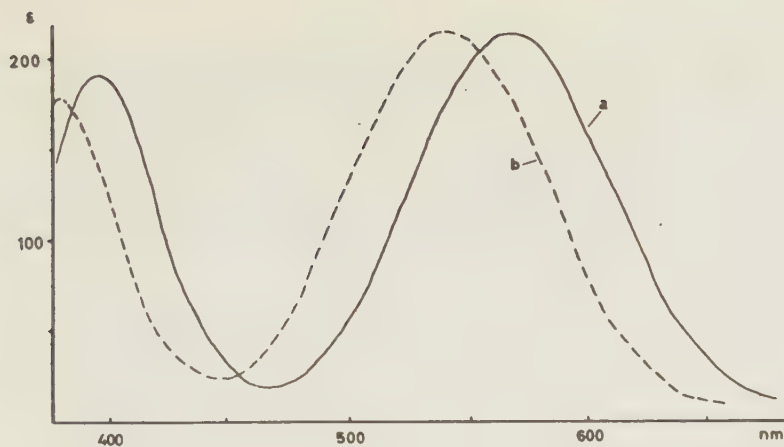


Fig. 2. Spectres de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$ (a) et $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$ (b) (mesure No 13)

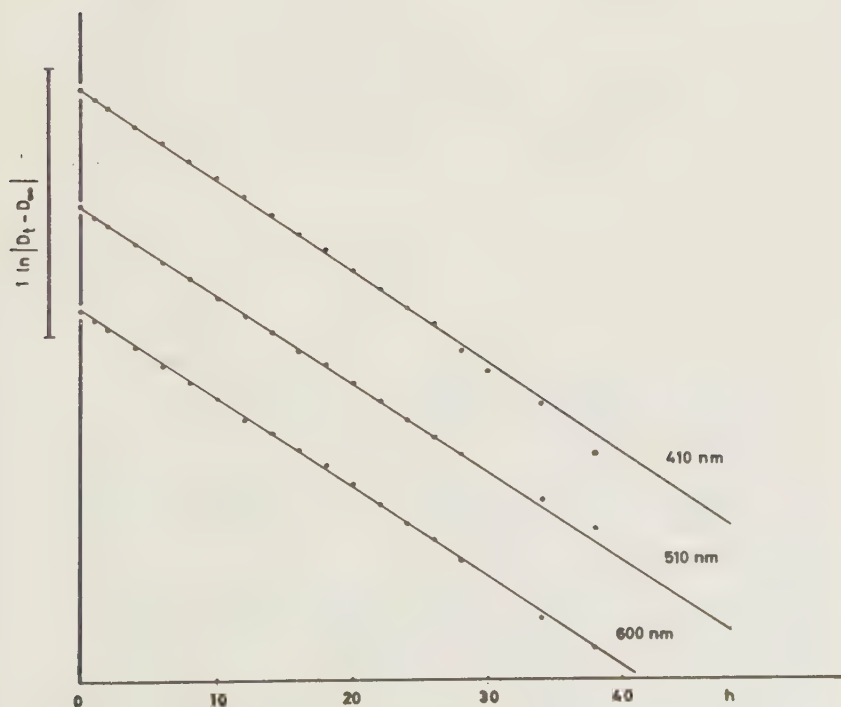


Fig. 3. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$ (mesure No 13)

Les mesures 1 et 2, réalisées avec le sel de calcium du complexe n'accusent pas de différence assez nette pour être significative. L'effet accélérateur du cation bivalent serait de l'ordre de 10%, soit assez voisin de celui qu'ont observé SWAMINATHAN & BUSCH [61] dans le cas de $\text{Ba}[\text{Co}(\text{HPDТА})\text{Cl}]_2$ comparé à $\text{Na}[\text{Co}(\text{HPDТА})\text{Cl}]$. La force ionique exerce un léger effet accélérateur, comme l'attestent les mesures 4, 9, 10 et 11.

Les mesures 9 et 13, réalisées par répétition des spectres de 700 à 380 nm accusent deux points isosbestiques à 555 et 386 nm. Les valeurs de k obtenues à trois longueurs d'onde différentes divergent de manière appréciable et donnent éventuellement une indication sur la précision de la méthode. Il convient de relever cependant que la lecture à longueur d'onde fixe est sensiblement plus aisée et plus précise.

La vitesse d'hydrolyse est pratiquement indépendante du pH jusqu'à pH 5, si l'on excepte une accélération minimale à pH 2. L'accélération beaucoup plus importante notée à pH 7 s'accompagne d'une décomposition appréciable du complexe et d'une baisse du pH de sorte qu'il n'est pas justifié d'interpréter k_{obs} comme la constante apparente de l'hydrolyse



proprement dite. Notons en outre que la faible accélération observée à pH 2 et pH 6 par rapport aux valeurs mesurées à pH 4 et pH 5 ne peut guère être interprétée comme un effet spécifique de l'un ou l'autre tampon. En particulier, il est peu vraisemblable qu'un effet accélérateur dû au phosphate soit sensible de manière analogue à 4 unités pH d'écart. Dans le cas de la mesure 9, la concentration totale en tampon vaut 0.25 M; elle est de 0.1 M pour toutes les autres mesures. La constante de vitesse observée n'accuse cependant pas de déviation significative.

Les mesures par polarimétrie ne couvrent qu'un domaine de pH étroit, en raison de la racémisation de l'aquocomplexe,

dont la vitesse varie en raison directe de la concentration en OH^- (cf.ch.4.1). Toutes les mesures ont été réalisées à une concentration en NaClO_4 de 0.8 mol/l. Pour les mesures 16 et 17, les valeurs de α_∞ ont été obtenues à partir des valeurs de la mesure 15, la racémisation de l'aquocomplexe étant déjà appréciable.

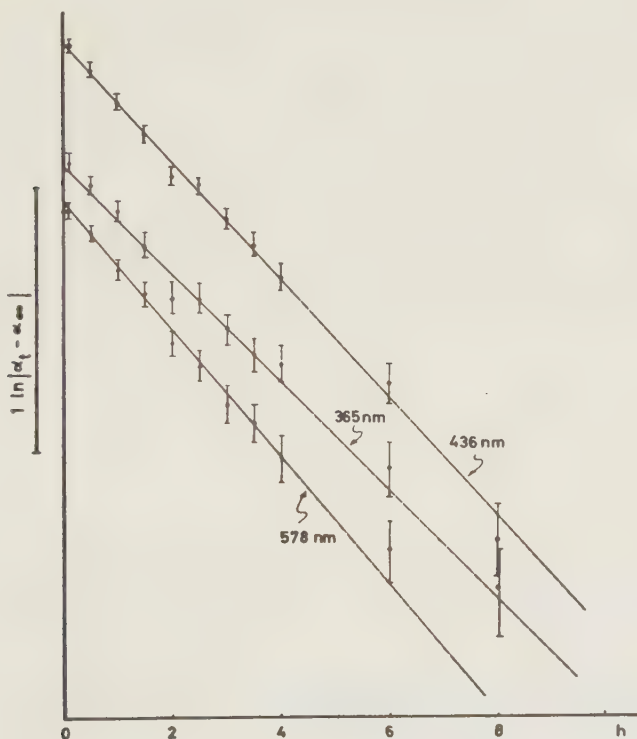


Fig. 4. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$ (mesure No 14)

La fig.4 reproduit le graphe $\ln |\alpha_t - \alpha_\infty| = f(t)$ pour la mesure 14, avec les domaines de dispersion dus à l'imprécision de l'appareil, soit $0,002^\circ$ pour des $|\alpha_t - \alpha_\infty|$ de $0,1^\circ$ (436 nm) au maximum. On notera les très grands écarts de k aux différentes longueurs d'onde, ainsi que l'incertitude de

la constante à une longueur d'onde donnée. Les droites portées sur le graphe sont calculées par la méthode des moindres carrés sur les 10 premiers points.

Les constantes de vitesse obtenues par polarimétrie coïncident assez bien avec les résultats des mesures spectrophotométriques, si l'on tient compte de l'erreur expérimentale. La concordance des résultats des deux méthodes confirme donc que la transformation observée est la même dans les deux cas. En outre, la linéarité satisfaisante des graphes de premier ordre indique bien qu'un seul produit réagit. Il apparaît donc que le chlorocomplexe n'est pas composé de plus d'un isomère géométrique en quantité notable.

L'énergie d'activation de la réaction, calculée à partir des mesures 3,4,13,14,15 et 18 vaut 25 ± 2 kcal/mol. La dispersion des valeurs est très forte et ne permet pas un calcul précis de l'entropie d'activation. A partir des valeurs ci-dessus, on trouve cependant ΔS^* faiblement négatif (-2.7 cal/Kmol env.).

3.2. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$

Les résultats des mesures sont rassemblés dans les tableaux 3.2.1 (spectrophotométrie) et 3.2.2 (polarimétrie). Les valeurs de k_{obs} (colonne 6 des tableaux) sont tirées de mesures à 510 ou à 516 nm, les solutions de départ étant env. 6×10^{-3} M en complexe.

Les spectres de l'aquo et du chlorocomplexe sont reproduits dans la fig.5 (mesure No 1) ainsi que le spectre observé après 2 h de réaction. On note que les points de croisement se déplacent appréciablement vers 560-563 nm. Les points isosbestiques obtenus avec le spectre b (2 h) sont stables jusqu'à la fin de la réaction, mais les écarts d'extinction dans les deux premières heures sont trop faibles pour qu'une interprétation quantitative soit possible. La fig.6 reproduit le graphe $\ln|D_t - D_\infty| = f(t)$

Tableau 3.2.1 Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$ (spectrophotométrie)

No	T °C	pH	tampon M	NaClO_4 M	$k_{\text{obs}} \times 10^6$ s^{-1}	Remarques
1	60	2	0,1	1	26	31(410nm); 26(600nm) cf.fig.5.6
2	50	2	0,1	1	9,7	
3	50	2	0,1	0,4	9,7	
4	50	2	0,1	0,2	8,2	
5	50	2	0,1	0	8,3	
6	40	2	0,25	1	3,0	cf.fig.7
7	40	4	0,25	1	3,0	" " "
8	40	6	0,25	1	2,8	" " "
9	40	7	0,1	1	4,0	décomposition
10	40	*	-	0	2,2	
11	40	2	0,2	0,8	2,5	3,0(410nm); 3,3(600nm)

* pas de tampon ajouté

Tableau 3.2.2 Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$ (polarimétrie)

No	pH	tampon M	NaClO_4 M	$k_{\text{obs}} \times 10^6, \text{s}^{-1}$		
				578 nm	546 nm	365 nm
12	2	0,2	1	10,2	10,2	9,8
13	2	0,2	0	7,8	7,8	7,8
14	*	-	0	7,7	7,7	7,7

T = 50°C

* pas de tampon ajouté

pour la mesure 1. On observe apparemment deux réactions de premier ordre, si l'on tient compte de la convexité de la courbe expérimentale. Une aberration semblable est observée dans la mesure 9, mais il convient de noter que le complexe subit une décomposition lente à $\text{pH} \geq 7$, de sorte que la valeur de D_{∞} a été obtenue par extrapolation. Il n'a pas été possible de mesurer une vitesse initiale apparente à $\text{pH} 8$. A l'inverse, les mesures 6, 7 et 8 présentent un graphe $D_t = f(t)$ quasi-linéaire

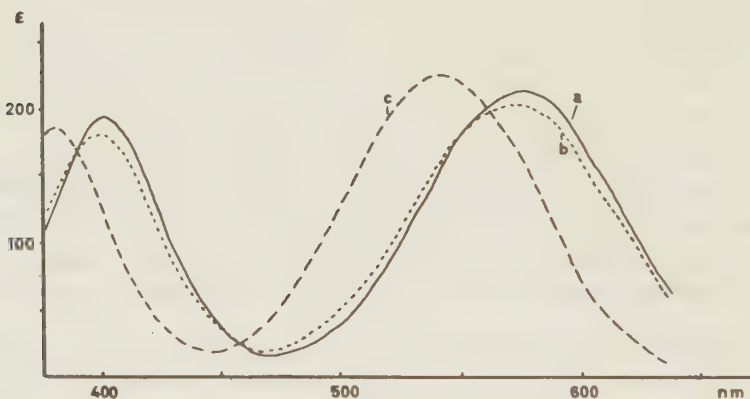


Fig. 5. Spectres de $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$ (a) et $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$ (c) et spectre intermédiaire (b) (mesure No 1)

pendant 70 h, soit env. une période, avec par conséquent une courbure de $\ln|D_t - D_{\infty}| = f(t)$ concave vers le bas (fig.7). Les erreurs de lecture sont cependant assez élevées pour interdire une discussion détaillée de ces aberrations. Les constantes relevées dans le tableau 3.2.1 sont des constantes de vitesse initiale, obtenues par traitement des résultats de la première période de réaction par la méthode des moindres carrés. La mesure 11, réalisée avec le sel de calcium du chlorocomplexe, n'accuse pas de différence significative avec la mesure correspondante 6,

accomplie avec le sel de potassium. Le ralentissement apparent accusé par le sel de calcium se situe dans les limites d'erreur de la constante de vitesse. On notera cependant une forte dispersion des constantes mesurées à 3 longueurs d'onde. La force ionique exerce un effet accélérateur modéré, comme l'attestent les mesures 2 à 5 ou 8 et 10.

La vitesse d'hydrolyse est à nouveau pratiquement indépendante du pH, si l'on excepte l'accélération observée à pH 7 qui coïncide avec une décomposition du complexe.

Les mesures polarimétriques ont été effectuées sur un seul groupe de solutions. La valeur de α_∞ a été mesurée pour chaque point avec une solution de chlorocomplexe

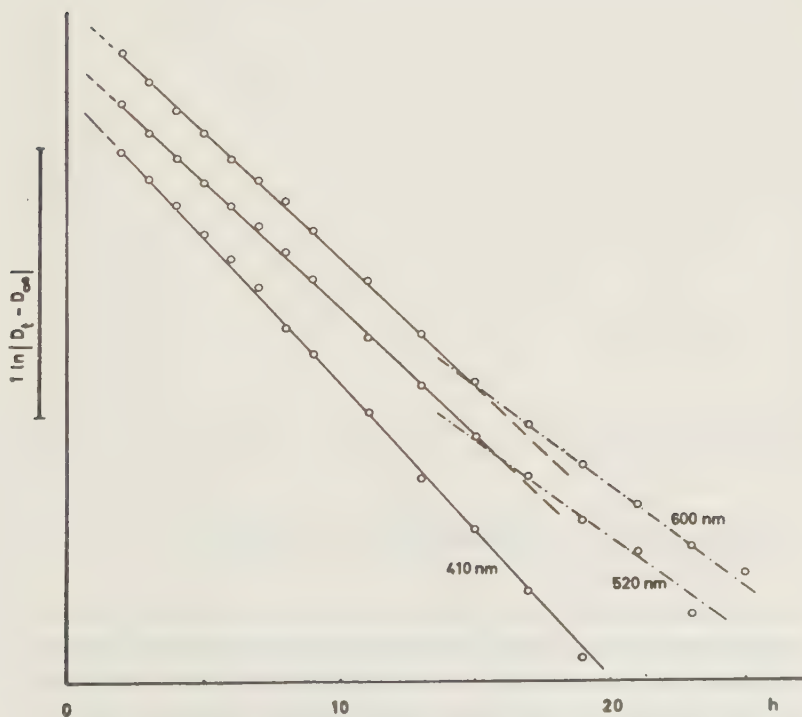


Fig. 6. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$ (mesure No 1)

traitée par Hg^{2+} en milieu acide ($\text{pH} \sim 1$) pour compenser la dispersion des points due à la dérive de l'appareil. Bien que cette méthode implique un nombre considérablement accru de manipulations, la linéarité du graphe $\ln|\alpha_t - \alpha_\infty| = f(t)$ est nettement meilleure que par lecture directe de α_∞ après un long temps de réaction et les constantes de vitesse aux différentes longueurs d'onde coïncident assez exactement. La fig.8 reproduit le graphe $\ln|\alpha_t - \alpha_\infty| = f(t)$ pour la mesure 12, avec les limites d'erreur dues à l'appareil, soit 0.002° pour

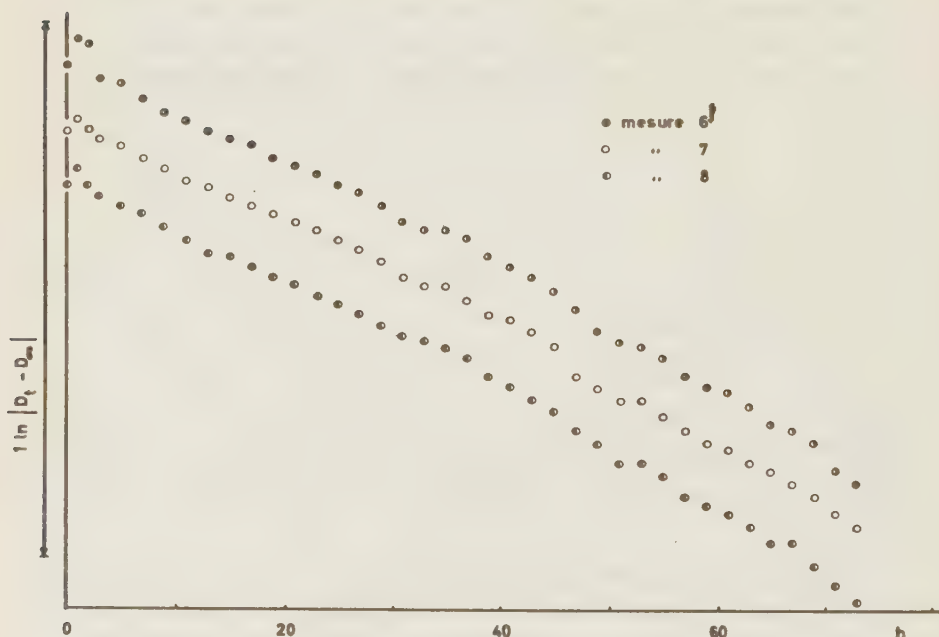


Fig. 7. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$ (mesures 6 - 8)

un $|\alpha_0 - \alpha_\infty|$ max. de $0,35^\circ$ (546 nm). L'aquoxomplexe résultant de l'hydrolyse est relativement stable, la solution " α_∞ " accusant une baisse du pouvoir rotatoire inférieure à 5% en 80 h à 50° , ce qui équivaudrait à une constante de premier ordre $k_{\text{rac}} < 2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (cf. aussi ch.4.2).

Les constantes de vitesse obtenues par polarimétrie confirment l'effet accélérateur de la force ionique et l'indépendance de k_{obs} vis-à-vis du pH en milieu acide. Elles montrent en outre, par comparaison avec les mesures 2 et 5, que la vitesse de réaction est peu sensible aux variations de la concentration en tampon.

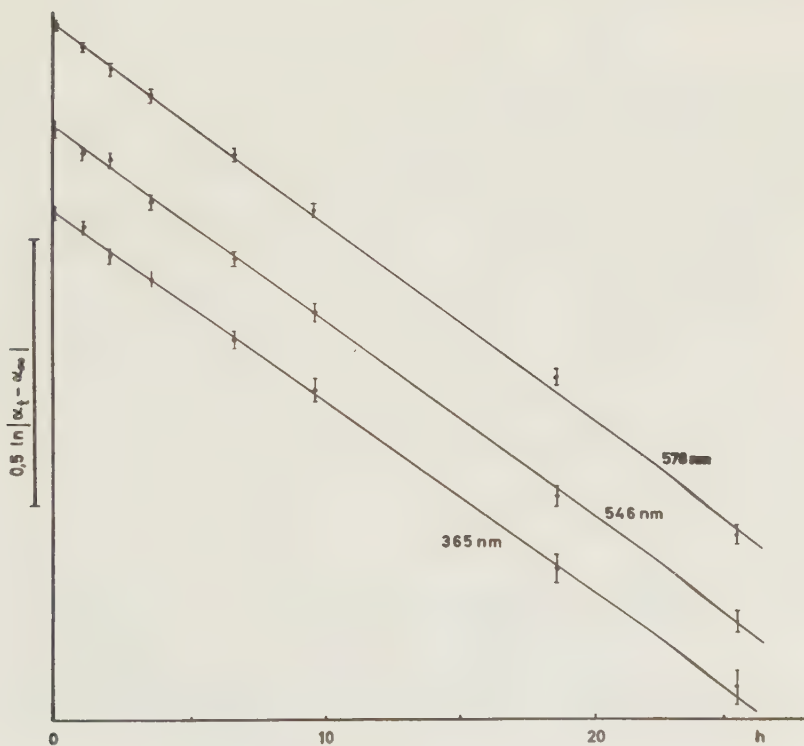


Fig. 8. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$ (mesure No 12)

Au vu de ces résultats, il semble que les chlorocomplexes dédoublé et racémique ne contiennent qu'un seul **et même** isomère géométrique. Néanmoins, les aberrations constatées dans le spectre initial de la mesure 1 et, dans la mesure 11, un léger glissement du spectre terminal vers des

longueurs d'onde plus faibles pourraient revêtir une signification.

L'énergie d'activation de la réaction, calculée à partir des mesures 1,2,6 et 12 vaut 23 ± 2 kcal/mol. Bien que la dispersion des valeurs soit très élevée, il reste que l'entropie d'activation est nettement négative, la valeur calculée étant d'env. -12 cal/Kmol.

3.3. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$

Afin de voir si l'accélération observée avec les sels de calcium de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$ et $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$ se trouve confirmée avec $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$, nous avons suivi par spectrophotométrie quelques hydrolyses des sels de calcium et de potassium de ce complexe. En outre, la catalyse de cette réaction par Hg^{2+} donne un intermédiaire que l'on n'observe pas dans l'hydrolyse spontanée, mais qui peut être responsable des irrégularités de la cinétique d'hydrolyse de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$. Il nous a paru judicieux d'examiner cet intermédiaire, étant donné que plusieurs travaux mentionnent la présence de différents isomères géométriques dans des bromocomplexes, alors que toutes les mesures cinétiques accomplies avec des chlorocomplexes ne donnent que des réactions de premier ordre [31][59][67][72][73][74].

Les mesures cinétiques ont été faites avec des solutions env. 5×10^{-3} M en complexe. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3.3.1, les figures 9 et 10 donnant les graphes de premier ordre obtenus à partir de ces mesures. Les constantes de vitesse du tableau 3.3.1 sont dérivées de la partie linéaire initiale du graphe de premier ordre. Les spectres de fin de réaction ont été obtenus par chauffage prolongé de la solution à 70°C , le spectre étant pris à la température de la mesure cinétique.

Une première constatation apparaît immédiatement : alors que tous les graphes de premier ordre obtenus avec le sel

Tableau 3.3.1 Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$

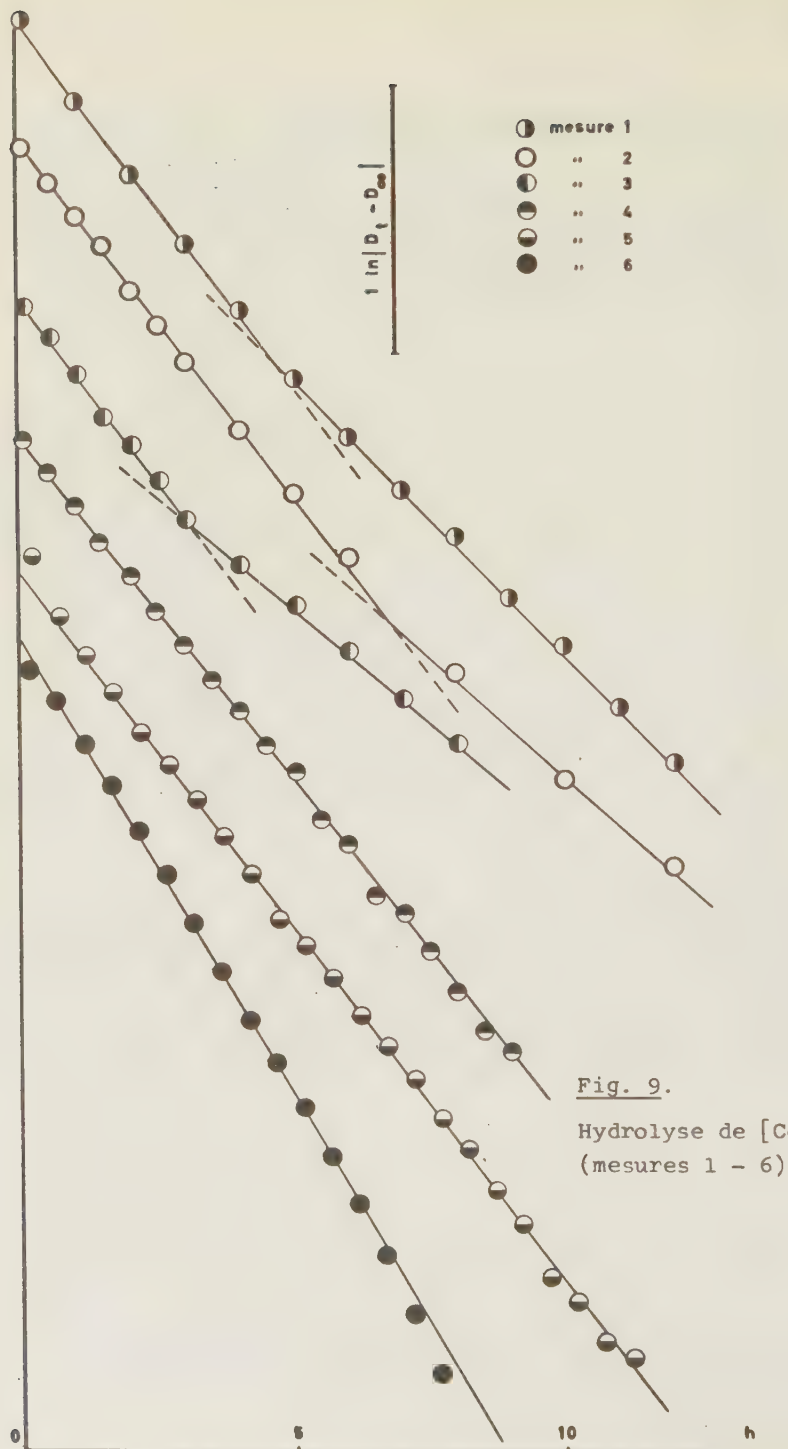
No	sel de	T, °C	pH	NaClO_4, M	$k \times 10^5 \text{ s}^{-1}(\lambda)$	Remarques
1	Ca	50	2	0,8	7,7 (520)	D_{∞} extrapolé D_{∞} extrapolé (décomp.)
2	Ca	50	3	0,8	7,3 (520)	
3	Ca	50	4	0,8	7,3 (520)	
4	K	50	5	0,8	7,1 (512)	
5	K	50	6	0,8	7,3 (512)	
6	K	50	7	0,8	9,5 (512)	
7	Ca	40	2	0	1,5 (520)	
8	Ca	40	*	0	1,2 (520)	
9	K	40	2	0,4	1,7 (530)	
10	K	40	2	0,1	1,4 (530)	
11	K	40	2	0,1	1,4 (530)	
12	Ca	31	2	0,8	0,8 (520)	

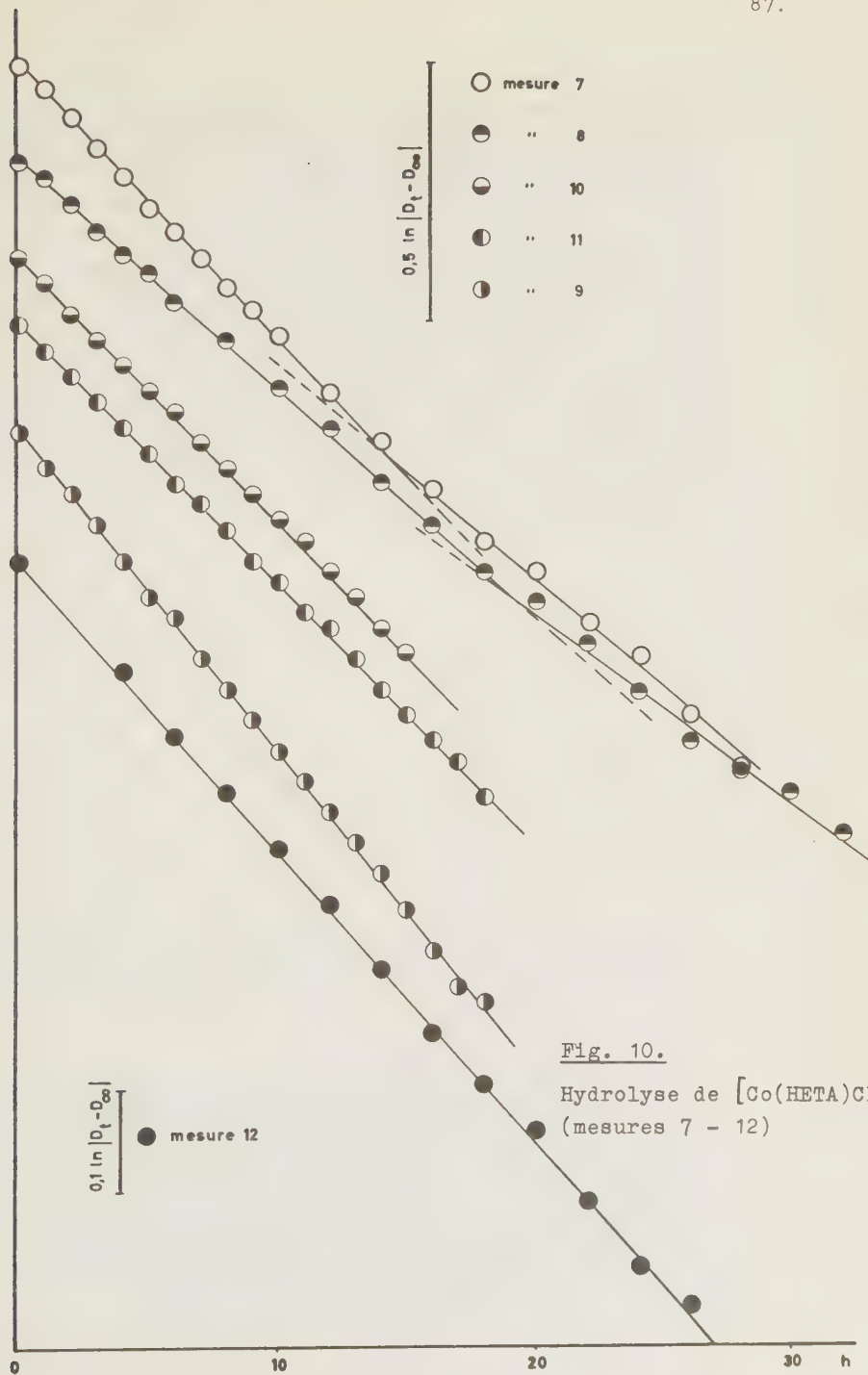
* pas de tampon ajouté

Concentration en tampon : 0,2 M

Les mesures 1-8 et 12 ont été effectuées sur UNICAM SP800, les mesures 9-11 sur UNICAM SP1700. Les écarts max. de sont de l'ordre de 2 à 3 nm entre les deux appareils.

Les mesures 4-6 ont été réalisées à longueur d'onde fixe. Vitesses finales des réactions des sels de Ca : env. $5 - 6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Nos 1-3).





de potassium sont linéaires, le sel de calcium donne des graphes incurvés après une période environ. Les vitesses initiales sont comparables avec l'un et l'autre cation. Les spectres des chlorocomplexes ne diffèrent pratiquement pas, non plus que ceux des produits finals. Le sel de calcium, que l'analyse fait apparaître comme un dihydrate $\text{Ca}[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ donne cependant toujours des coefficients d'extinction (calculés sur la teneur en complexe) inférieurs d'env. 1% à ceux du sel de potassium. La fig. 11 donne le spectre du sel de potassium et celui des produits d'hydrolyse. Les spectres finals obtenus à partir du sel de calcium sont semblables à ces

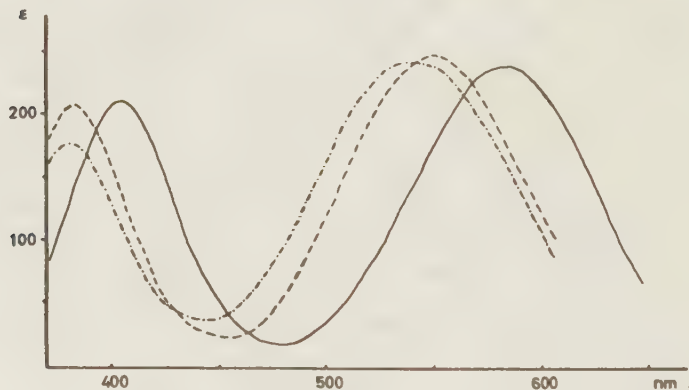


Fig. 11. Spectres de $\text{K}[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]$ (—), $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ à l'équilibre (---) et intermédiaire obtenu par catalyse (----)

derniers, mais les coefficients d'extinction sont diminués d'env. 2%. Les points de croisement des spectres constituent des points isosbestiques et se trouvent aux mêmes longueurs d'onde avec l'un et l'autre cation. L'écart minime entre les spectres des sel de potassium et de calcium peut être attribué à la présence de complexe hydrolysé dans ce dernier.

Les mesures 5 - 7 ont révélé une réaction secondaire lente du produit final. Cette réaction est à peine décelable à pH 5 après 30 h à 50°C. Elle est suffisamment rapide à pH 6 ou 7 pour que D_{∞} ait dû être obtenu par extrapolation. A pH 2, la vitesse apparente d'hydrolyse marque aussi une légère accélération par rapport aux mesures faites à pH 3 ou 4. L'accélération due à la force ionique se manifeste également dans les mesures 9 à 11.

Les vitesses observées à différentes longueurs d'onde varient notablement, $k(510-530 \text{ nm})$ étant toujours légèrement supérieur à $k(410-420 \text{ nm})$ et à $k(610-620 \text{ nm})$. La fig.12 donne les graphes de premier ordre à 420, 530 et 610 nm pour la mesure 11. On constate une très légère

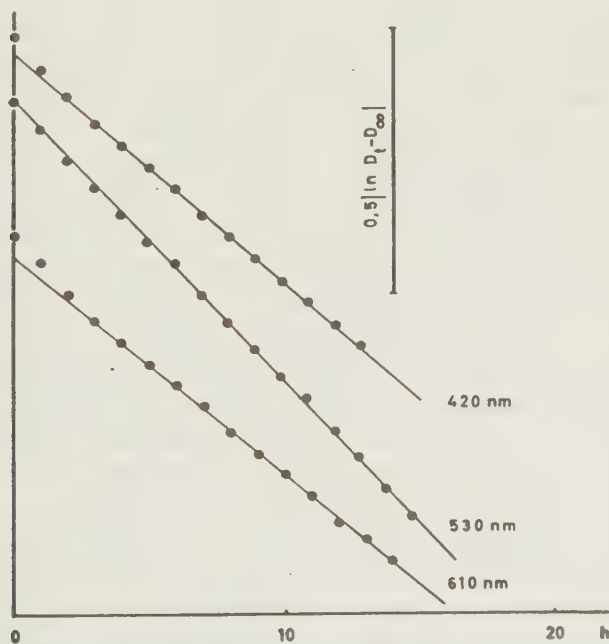


Fig. 12. Hydrolyse de $K[Co(HEIA)Cl]$ (mesure 11), graphe de premier ordre à 420, 530 et 610 nm

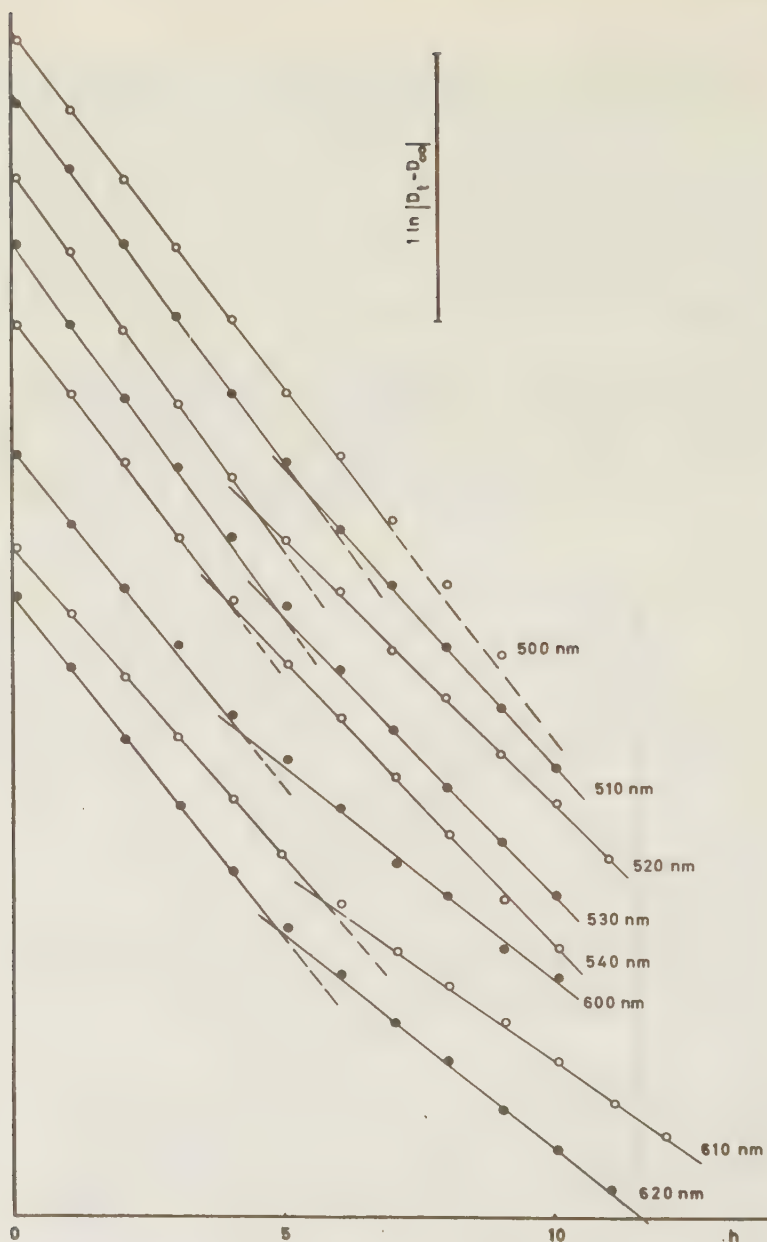


Fig. 13. Hydrolyse de $\text{Ca}[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]_2$ (mesure 1), graphe de 1^{er} ordre à différentes longueurs d'onde

aberration à 610 nm au début de la mesure. Cette aberration avoisine l'erreur expérimentale et n'est pas visible aux autres longueurs d'onde. Dans la fig.13, nous avons reproduit les graphes de premier ordre obtenus entre 500 et 540 nm et entre 600 et 620 nm dans la mesure 1. Les vitesses initiales varient assez fortement, de même que les vitesses finales ne sont pas constantes. Si l'on admet que les aberrations observées dépassent les limites de l'erreur expérimentale, qui peuvent être relativement importantes sur D_{∞} , on constate que ce comportement ne peut être expliqué par un schéma réactionnel analogue à celui que MORRIS & COLL. [72] ont proposé pour $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Br}]^-$ (cf.p.68), même en supposant que les deux produits du mélange initial ont des coefficients d'extinction différents. Les vitesses finales observées devraient être en effet constantes à différentes longueurs d'onde. Notons, à ce propos, que l'hypothèse selon laquelle la constante d'équilibre entre les deux isomères initiaux avoisine 1 peut paraître audacieuse, les isomères entrant en ligne de compte présentant assurément des stabilités différentes (tensions angulaires ou conformationnelles, interaction du bras coordinateur libre avec Br^-). En ce sens, la constante de vitesse calculée à partir des vitesses initiales représente effectivement k_2/k_{eq} où $k_{eq} = [\text{isomère lent}]/[\text{isomère rapide}]$. En outre, il serait peu explicable que le sel de calcium soit constitué d'un mélange de plusieurs isomères, alors que le sel de potassium n'en comprendrait qu'un. Si l'on suppose une différenciation des vitesses de réaction de ces isomères du fait de la présence du cation bivalent, il faudrait d'autre part admettre une accélération de la première réaction observable, alors qu'un ralentissement de la seconde paraît peu plausible. La présence d'un ion positif fortement chargé pourrait en effet accélérer le départ de l'halogénure. Cette accélération n'est pas observée. Il n'est pas possible non plus d'expliquer ces observations en invoquant le système élucidé par TANNER &

HIGGINSON [69] et mettant en jeu les produits finals de l'hydrolyse. Ce système sera discuté ultérieurement.

Notons simplement qu'en milieu acide ($\text{pH} \leq 3$), les bases conjuguées de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Co}(\text{HETA})]$ sont pratiquement absentes du système et que les vitesses d'interconversions des complexes neutres sont sensiblement supérieures aux vitesses mesurées ici.

Quoique très diverses dans les conditions de mesures, les constantes de vitesse obtenues tant avec le sel de calcium qu'avec celui de potassium sont env. 2 fois plus élevées que celles de MORRIS & BUSCH [73]. On peut remarquer cependant que les valeurs mentionnées par ces auteurs pour $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Cl}]^-$ sont inférieures d'un facteur 2,3 - 2,5 aux résultats de DYKE & HIGGINSON [67].

En conclusion, ni la différence d'aspect des graphes de premier ordre obtenus avec les sel de calcium et de potassium, ni la variation des vitesses observées à différentes longueurs d'onde n'ont trouvé d'explication satisfaisante. L'identité des spectres de départ et des spectres finals, ainsi que la persistance de points isosbestiques aux mêmes longueurs d'onde avec les deux cations nous conduisent à penser que le complexe proprement dit est le même dans les deux cas. Il n'est pas possible cependant d'exclure la présence d'un mélange d'isomères géométriques sur la base de ces quelques mesures, en particulier si leurs spectres sont très voisins ou si leurs réactions d'interconversion sont rapides en comparaison de l'hydrolyse.

3.4. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$

Quelques mesures ont été exécutées par enregistrement répété du spectre de 700 à 380 nm avec le sel de sodium du bromocomplexe. Les constantes de vitesse initiales observées sont réunies dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$

No	T, °C	milieu	$k \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
1	35	HClO_4 0,1M	0,34
2	40	"	0,65
3	45	"	1,2
4	50	"	2,1
5	50	"	2,0
6	45	NaBr 1M	2,3

La mesure No 6 montre que l'addition d'une quantité importante de bromure ne ralentit aucunement l'hydrolyse, mais l'accélère plutôt d'un facteur voisin de 2. Nous attribuons cette accélération à l'augmentation de la force ionique et non à un effet spécifique du bromure. WOODRUFF & MARGERUM [30] ont constaté, en effet, que Br^- n'exerce pas d'effet accélérateur dans la chélation du dernier bras carboxylate de $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Br}]^{2-}$. Le graphe de premier ordre obtenu dans la mesure 6 se distingue cependant de ceux des autres mesures. Alors que les mesures 1-5 donnent après env. 1 période une rupture de pente assez nette de $\ln|D_t - D_\infty| = f(t)$, dans la mesure 6 le graphe s'infléchit progressivement sur tout le domaine de temps examiné. En comparant les valeurs du tableau 3.4 avec les résultats de MORRIS & BUSCH [73], on constate que les vitesses initiales trouvées ici sont 1,5 - 1,8 fois trop élevées, comme pour le chlorocomplexe. L'énergie d'activation tirée des mesures 1-5 atteint 23,8 kcal/mol, soit 2,6 kcal/mol de plus que la valeur obtenue par MORRIS & BUSCH. L'entropie d'activation reste cependant négative (-6 cal/K mol).

Si l'on examine plus attentivement le spectre complet du mélange réactionnel au cours du temps (fig.14), on note que le spectre "final" indique clairement la présence d'une ou de plusieurs réactions succédant à la

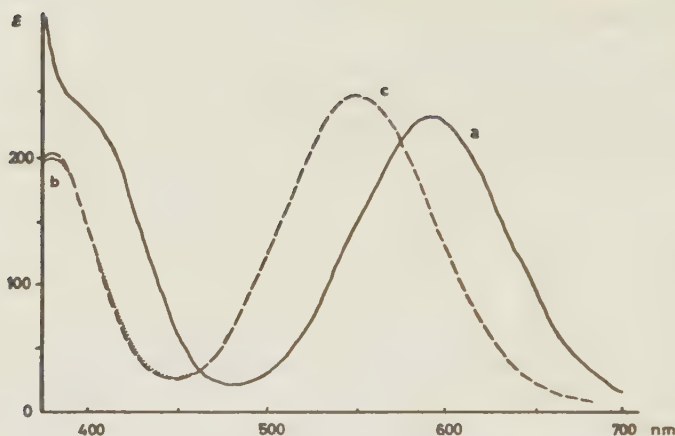


Fig. 14. Spectres en cours d'hydrolyse de $[\text{Co}(\text{HEta})\text{Br}]^-$ (mesure 4, 50 °C). a = 5 min; b = 6 h; c = final

réaction initiale. Vers 380 nm, la densité optique diminue en effet au cours de la réaction, mais augmente à nouveau tout en fin de mesure. Un comportement similaire, quoique beaucoup moins net et en sens opposé peut être décelé vers 550 nm. En raison de l'erreur ainsi introduite dans la valeur de D_{∞} , il n'est pas surprenant que les constantes de vitesse obtenues à différentes longueurs d'onde soient légèrement différentes (fig.15, mesure 4). Dans toutes les mesures, les constantes initiales mesurées à 530 nm sont un peu plus élevées qu'à 420 ou à 620 nm, ce qui concorde avec la variation du spectre en fin de réaction. Le changement de pente du graphe de premier ordre avait déjà été observé par MORRIS & BUSCH [73] qui l'ont attribué à la réaction simultanée de deux ou de trois isomères géométriques. L'étude ultérieure de $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Br}]^{2-}$ a conduit MORRIS & COLL. [72] à formuler un schéma de réactions successives impliquant un équilibre préliminaire entre deux isomères, où $k_2 \gg k_1 \approx k_{-1}$:



Ni ce schéma réactionnel, ni le système de deux réactions simultanées ne suffisent cependant à rendre compte de la variation finale du spectre. Bien que cette variation corresponde à celle qu'on peut attendre de l'ouverture du cycle de chélation $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ dans le schéma réactionnel élaboré par TANNER & HIGGINS [69], les constantes de vitesse données par ces auteurs pour les interconversions entre complexes neutres sont très supérieures aux constantes de vitesses apparaissant ici, le rapport avec la constante apparente d'hydrolyse étant d'env. 2.5 pour la chélation du groupe alcool et d'env. 25 pour la réaction inverse. Les rapports avec la constante de vitesse de la réaction finale devraient être encore plus défavorables.

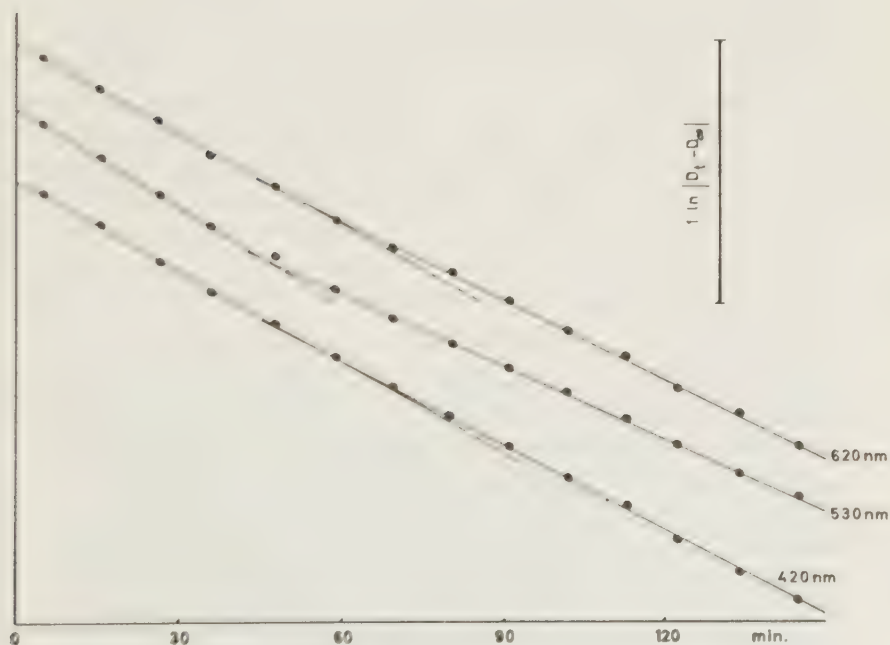


Fig. 1. Hydrolyse de $[\text{Co}(\text{NEt}_3)_2]^+$ (mesure A), graphes de premier ordre à 620, 530 et 420 nm

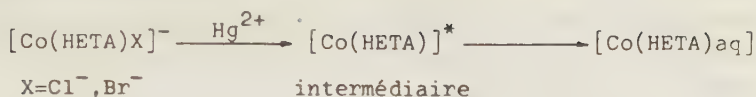
En d'autres termes, il n'est pas probable qu'une accumulation de complexe fermé $[\text{Co}(\text{HETA})]$ puisse se produire en cours d'hydrolyse, de même que la variation finale du spectre ne peut s'expliquer par la chélation du groupe alcool dans $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$ pour donner le mélange d'équilibre.

Une constatation intéressante résulte de la comparaison avec $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$. Alors que le spectre final ne présente pas, avec le chlorocomplexe, l'aberration observée avec $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$, les écarts par rapport à un comportement simple de premier ordre sont semblables pour les deux complexes. La vitesse initiale observée près de 530 nm est plus élevée que dans les régions où l'absorption diminue, les vitesses finales accusent des différences à différentes longueurs d'onde, dues probablement à des aberrations de la valeur de D_{∞} . Comme l'hydrolyse du bromocomplexe est env. 3 fois plus rapide que celle du chlorocomplexe, la différence de comportement en fin de réaction peut s'expliquer par le fait que le chlorocomplexe réagit assez lentement pour masquer le changement de sens de la variation d'extinction. Dans ce cas, il serait licite d'admettre que le ou les produits réagissant à la fin de la réaction sont les mêmes dans l'un et l'autre cas.

3.5. Hydrolyse catalysée par Hg^{2+} et Ag^+

L'hydrolyse des halogénocomplexes de cobalt(III) est fortement catalysée par Hg^{2+} ou Ag^+ . Lorsqu'on traite des solutions de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$ ou $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$ par Hg^{2+} , on obtient très rapidement des solutions dont le spectre ainsi que le pouvoir rotatoire, si l'on part d'halogénocomplexes optiquement actifs, correspondent à ceux des produits de l'hydrolyse spontanée. Avec $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$, en revanche, le rapide changement initial produit un intermédiaire, dont nous avons suivi l'évolution vers les produits finals par spectrophotométrie et

par polarimétrie :



En outre, nous sommes parvenus à titrer le mélange en cours de réaction pour caractériser mieux l'intermédiaire.

Quoique l'une et l'autre hydrolyse soient trop rapides pour être suivies par les méthodes conventionnelles, l'hydrolyse du chlorocomplexe catalysée par Hg^{2+} paraît être sensiblement plus lente que celle du bromocomplexe. Cette différence peut être rapprochée de la différence d'affinité de Br^- et de Cl^- pour Hg^{2+} , les constantes successives de formation du bromocomplexe de Hg^{2+} étant env. 20 fois plus élevées que celles des chlorocomplexes correspondants. En présence d'un net défaut de mercure(II), p.ex. bromocomplexe : $\text{Hg}^{2+} = 10:1$, on n'observe qu'une perturbation complète de la cinétique au spectrophotomètre. L'accélération initiale n'affecte que la proportion correspondante d'halogénocomplexe, la variation de la concentration en Hg^{2+} libre au cours de l'hydrolyse conduisant à une cinétique complexe, que traduit le glissement continu des points de croisements des spectres. En présence d'un excès de Hg^{2+} , on ne note pas d'accélération marquée de la réaction subséquente intermédiaire $\rightarrow$ produits finals.

Les spectres de l'intermédiaire (après env. 3 min. à température ambiante) et du produit final, obtenus à partir du chlorocomplexe, sont reproduits dans la fig.11 (p. 88). Comme l'atteste la première bande d'absorption à 540 nm, l'intermédiaire n'est plus un halogénocomplexe. Dans le système examiné ici, il ne peut s'agir que d'un chromophore $\text{cis-CoN}_2\text{O}_4$. Un spectre semblable est obtenu à partir du bromocomplexe. Les points de croisement des spectres de l'intermédiaire et du produit final à 545 et 430 nm constituent des points isosbestiques dans la réaction de l'intermédiaire. Les points de croisement obtenus avec

l'un ou l'autre halogénocomplexe sont identiques, confirmant ainsi que l'intermédiaire est le même dans les deux cas et, en particulier, qu'il est produit par élimination complète de l'halogénure.

La réaction intermédiaire $\rightarrow$ produit final est de premier ordre pendant au moins 1 période. La constante de vitesse observée en milieu fortement acide (HClO_4 $8 \times 10^{-3} \text{N}$; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ $6 \times 10^{-3} \text{M}$) à 35°C vaut $1,1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$. Elle est donc proche de la constante observée par TANNER & HIGGINSON [69] pour l'interconversion $[\text{Co}(\text{HETA})] \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$ à $\text{pH} \sim 2$ ($k_{\text{obs}} = 1,3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$). Quoique le spectre de l'intermédiaire puisse rappeler celui de $[\text{Co}(\text{HETA})]$, il convient de noter que les spectres de $[\text{Co}(\text{HETA})]$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$ se croisent à 510 et 432 nm. De ce point de vue, l'intermédiaire et $[\text{Co}(\text{HETA})]$ seraient des produits différents. Etant donné les faibles variations d'extinction dans le domaine utilisable et la relative rapidité de la réaction, il n'est pas possible de conclure que la réaction de l'intermédiaire reste du premier ordre jusqu'à son terme. La constante de vitesse mentionnée ci-dessus a été obtenue dans deux régions du spectre où les variations d'extinction sont de sens opposé. L'écart entre les deux lectures est inférieur à $0,1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, d'où il peut être admis que le spectre final ne présente pas d'aberration comparable à celle qui affecte le bromocomplexe lors de l'hydrolyse spontanée.

En traitant une solution de $\text{Na}[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]$ par Hg^{2+} dans le rapport 1:1 à 0°C et en passant rapidement cette solution sur une colonne de Dowex 50 (forme H^+), refroidie à la glace, il nous a été possible d'obtenir une solution titrable par alcalimétrie. La courbe de titrage montre, en plus d'un premier domaine fortement acide, un domaine tampon assez bien défini correspondant à un acide de $\text{pK}_a \approx 5,2-5,3$ (à 10°C). Quantitativement, cet acide représente env. 80% du bromocomplexe engagé, si l'on base le calcul sur un rapport (acide intermédiaire)/(complexe) = 1:1. Au delà du point d'équivalence terminant ce domaine

tampon, une seconde zone tampon apparaît dans laquelle il n'a pas été possible de discerner un pK_a raisonnable. Le bromocomplexe $HgBr^+$ est assez mal retenu par la résine et il est possible qu'une certaine quantité de cette particule dismute au cours de l'échange d'ions, donnant Hg^{2+} et $HgBr_2$. Ce dernier se décompose en milieu alcalin et expliquerait l'apparition d'un précipité lors du titrage, au-delà de $pH \sim 8$. En conséquence, nous avons tenté un titrage analogue en substituant Ag^+ à Hg^{2+} .

L'addition de $AgNO_3$ à une solution non tamponnée de $Na[Co(HEA)Br]$ provoque une brusque chute de pH , suivie d'un retour assez lent à une valeur d'équilibre correspondant au mélange $[Co(HEA)aq]$. Le titrage d'une telle solution après élimination de $AgBr$ à froid, soit env. 5 minutes à $5^\circ C$ après l'addition de $AgNO_3$, donne deux domaines tampons correspondant à 80 et 20% env. du bromocomplexe engagé, les pK étant respectivement 5,3 et 8,25. La totalité de l'halogénocomplexe semble donc être convertie soit en l'un soit en l'autre de ces acides faibles. La proportion d'acide de $pK \sim 8,2$ croît rapidement au détriment de l'autre acide lorsque ces solutions reposent à température ambiante.

Pour déterminer si l'intermédiaire possède une configuration absolue inverse de celle des produits finals, nous avons également soumis des solutions de $[Co(HEA)Br]^-$ optiquement actif à l'action de Hg^{2+} en milieu acide et nous avons suivi l'évolution du pouvoir rotatoire vers les produits finals. En amenant les solutions stabilisées en milieu neutre et en laissant "stabiliser" les rotations ainsi obtenues, on obtient une solution dans laquelle l'équilibre est pratiquement atteint selon le schéma de TANNER & HIGGINSSON [69]. Cette solution peut être réacidifiée et le produit obtenu immédiatement accuse des rotations parentes de celles de l'intermédiaire, compte tenu de la proportion d'acide non dissocié à l'équilibre à pH 6,7-7, donc non transformé, et de la réaction ultérieure des bases conjuguées. Ces mesures seront discutées

plus en détail au chap.4. Bornons-nous à relever qu'en raison de la mutarotation discutée plus loin, elles ne permettent pas de tirer de conclusion catégorique sur la nature de l'intermédiaire. Les indices plaidant en faveur de l'identité entre l'intermédiaire et $[\text{Co}(\text{HETA})]$, à savoir les pK_a des deux complexes, la vitesse de transformation en produit final, mesurée par spectrophotométrie et par polarimétrie, ainsi que la relative similitude des rotations de ces deux complexes sont combattues par les spectres obtenus pour l'intermédiaire. Il reste certain pourtant que le groupe β -hydroxyéthyle doit intervenir dans la formation de l'intermédiaire, puisque ce dernier ne se forme ni avec $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$, ni avec $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$. La réaction lente constatée en fin de réaction dans l'hydrolyse spontanée ne se laisse cependant pas ramener à la transformation relativement rapide de cet intermédiaire.

4. ETUDE CHIROPTIQUE DES AQUOCOMPLEXES

=====

4.1. Racémisation de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$

Comme nous l'avait révélé l'examen polarimétrique de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$, l'aquocomplexe racémise à une vitesse non négligeable dès que l'on quitte les milieux nettement acides pour aborder les milieux très faiblement acides ou neutres. Nous avons mesuré cette racémisation en fonction du pH et de la température, en solutions tamponnées (concentration en tampon 0,1 M sauf indication contraire). Le pH de toutes les solutions a été vérifié par mesure avec une électrode de verre combinée, à la température de la mesure cinétique. Les tampons suivants ont été utilisés :

pH ~ 7	phosphate ou γ -collidine
pH ~ 6	phosphate ou α -picoline
pH ~ 5	acétate
pH ~ 4	acétate

Dans la règle, toutes les mesures ont été effectuées à 546 nm, longueur d'onde de la plus forte rotation sur l'appareil dont nous disposions. Dans certains cas, les mesures ont été conduites simultanément à 436 et 365 nm.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.1. Pour toutes les mesures, le graphe $\ln |\alpha| = f(t)$ est rigoureusement linéaire pendant au moins 2 périodes, compte tenu de l'erreur de lecture sur l'appareil. En valeur absolue, cette erreur est d'ailleurs réduite de moitié par rapport aux mesures d'hydrolyse, étant donné que $\alpha_{\infty} = 0$ et n'est pas sujet à erreur de lecture. Certaines mesures ont été étendues à plus de 4 périodes sans inflexion visible du graphe de premier ordre. Le contrôle de la nature des produits engagés par leurs spectres ne révèle que de très

Tableau 4.1 Racémisation de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$

T°C	No	pH	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	log k	tampon
60	1	6,38	$2,96 \times 10^{-3}$	-2,53	phosphate
	2	5,90	$1,01 \times 10^{-3}$	-3,00	" , NaClO_4 1M
	3	5,70	$6,92 \times 10^{-4}$	-3,16	picoline
	4	5,61	$6,31 \times 10^{-4}$	-3,20	picoline
	5	5,09	$1,58 \times 10^{-4}$	-3,80	acétate
	6	5,08	$1,58 \times 10^{-4}$	-3,80	acétate 0,4M
	7	5,03	$1,59 \times 10^{-4}$	-3,80	acétate
	8	4,20	$1,97 \times 10^{-5}$	-4,71	acétate
55	9	7,28	$7,16 \times 10^{-3}$	-2,15	phosphate
	10	7,06	$4,08 \times 10^{-3}$	-2,39	collidine
	11	6,37	$1,22 \times 10^{-3}$	-2,91	phosphate
	12	5,80	$3,67 \times 10^{-4}$	-3,44	picoline
	13	5,15	$7,00 \times 10^{-5}$	-4,15	acétate
50	14	7,20	$2,42 \times 10^{-3}$	-2,62	phosphate
	15	7,09	$1,88 \times 10^{-3}$	-2,73	collidine
	16	6,87(?)	$1,46 \times 10^{-3}$	-2,84	phosphate
	17	6,22	$4,03 \times 10^{-4}$	-3,39	phosphate
	18	5,94	$2,17 \times 10^{-4}$	-3,66	phosphate
	19	5,12	$2,97 \times 10^{-5}$	-4,52	acétate
	20	5,07	$2,88 \times 10^{-5}$	-4,54	acétate
	21	5,00	$2,47 \times 10^{-5}$	-4,61	acétate 0,8M
	22	4,10	$2,92 \times 10^{-6}$	-5,54	acétate
45	23	7,29	$1,52 \times 10^{-3}$	-2,82	phosphate
	24	7,07	$8,80 \times 10^{-4}$	-3,06	collidine
40	25	7,27	$6,17 \times 10^{-4}$	-3,21	phosphate
	26	7,19	$6,00 \times 10^{-4}$	-3,22	collidine
	27	6,34	$1,02 \times 10^{-4}$	-3,99	phosphate
	28	6,05	$4,63 \times 10^{-5}$	-4,33	picoline

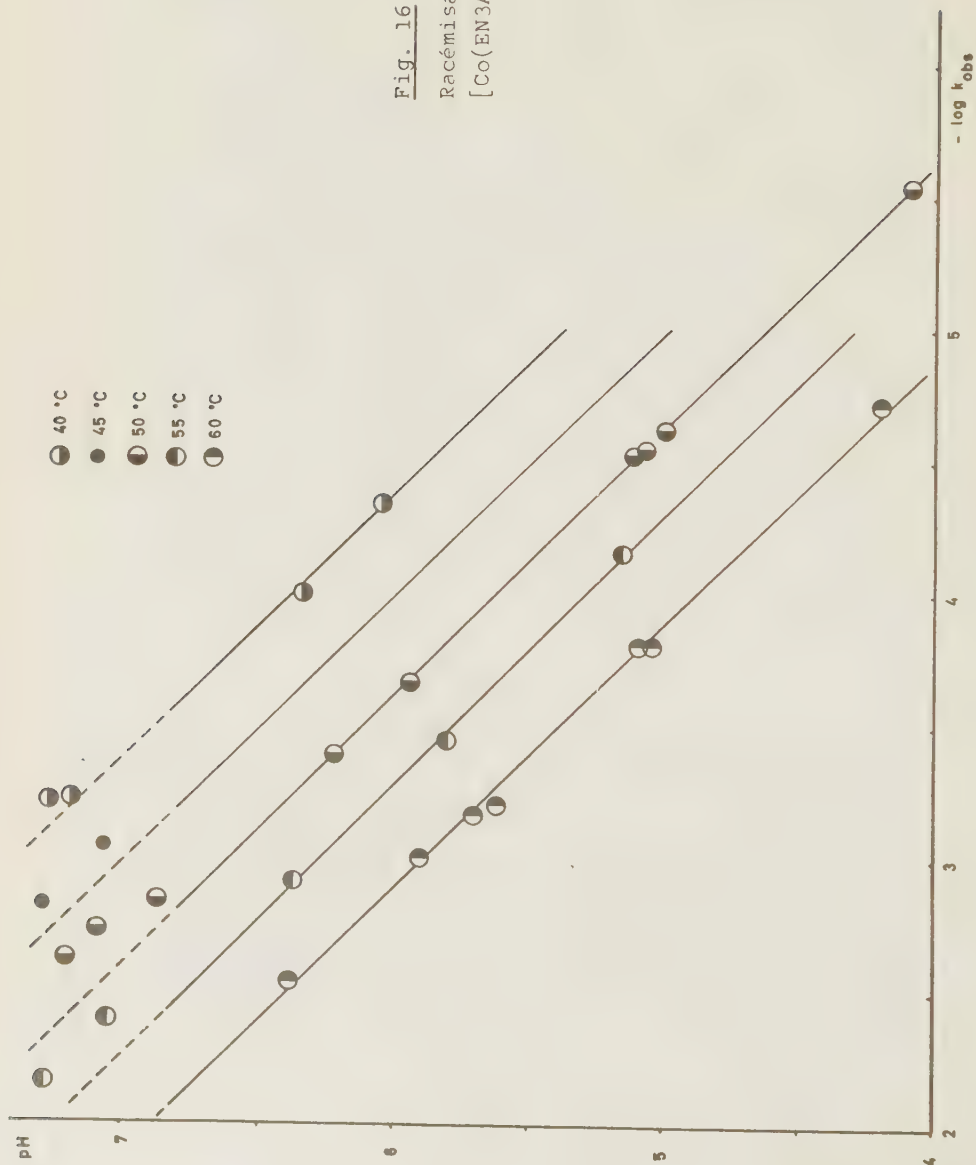
faibles changements à $\text{pH} \geq 6$ et aucun changement à $\text{pH} \leq 5$. Dans tous les cas, ces changements ne représentent pas une décomposition supérieure à 2% du produit initial.

Les mesures 5,6,8-13,16,18 et 21 ont été accomplies simultanément à 546,436 et 365 nm. Les constantes de vitesse obtenues coïncident à $\pm 1\%$. La mesure 2, accomplie avec adjonction massive de NaClO_4 , ne montre aucun effet de force ionique. Les mesures 6 et 21 démontrent de même que la concentration en tampon n'est pas déterminante. Enfin, la comparaison entre les mesures réalisées avec différents tampons montre que les tampons utilisés n'interviennent pas dans le déroulement de la racémisation. En effet, la fig.16 où sont réunies les constantes de vitesse observées ne montre aucun effet spécifique de l'un ou l'autre tampon. Le graphe $\log k_{\text{obs}} = f(\text{pH})_{T=\text{const.}}$ est linéaire dans les limites de l'erreur expérimentale — déterminante surtout pour le pH mesuré — si l'on exclut les valeurs obtenues à $\text{pH} > 6,8$, pour lesquelles les vitesses sont toutes notablement plus lentes. La pente des droites $\log k = f(\text{pH})_T$, calculée sur les 8 valeurs à 60° , les mesures 11-13 à 55° et 17-22 à 50° vaut 1,00, 1,01 et 1,02 respectivement. Il est donc licite d'admettre qu'à $\text{pH} < 6,8$, la vitesse à température constante est donnée par l'expression

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{rac}} / [\text{H}^+]$$

A l'aide de cette dépendance inverse du premier ordre en H^+ , la droite de pente 1 a pu être tracée pour les mesures 27 et 28 à 40° . A partir de valeurs de $\log k_{\text{obs}}$ à pH 6, le graphe $\log k = f(1/T)$ a été construit. De la pente de la droite obtenue, on tire $E_a = 35,2$ kcal/mol. En interpolant sur ce graphe, on obtient la droite $\log k = f(\text{pH})$ à 45° , reportée dans la fig.16, qui confirme que les mesures 23 et 24 donnent des valeurs trop faibles de k_{obs} .

Fig. 16.
Racémisation de
[Co(EN3A)H₂O]



4.2. Stabilité configurationnelle de $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$

Afin de vérifier que la solution " α_{m} " utilisée dans l'étude de l'hydrolyse du chlorocomplexe constituait bien un témoin satisfaisant à des pH plus élevés et pour obtenir une comparaison avec $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$, nous avons soumis deux échantillons de $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$ optiquement actif à l'action d'un tampon de pH ~ 6 et ~ 7 à 60° . La décomposition qui résulte de ce traitement est illustrée par les spectres

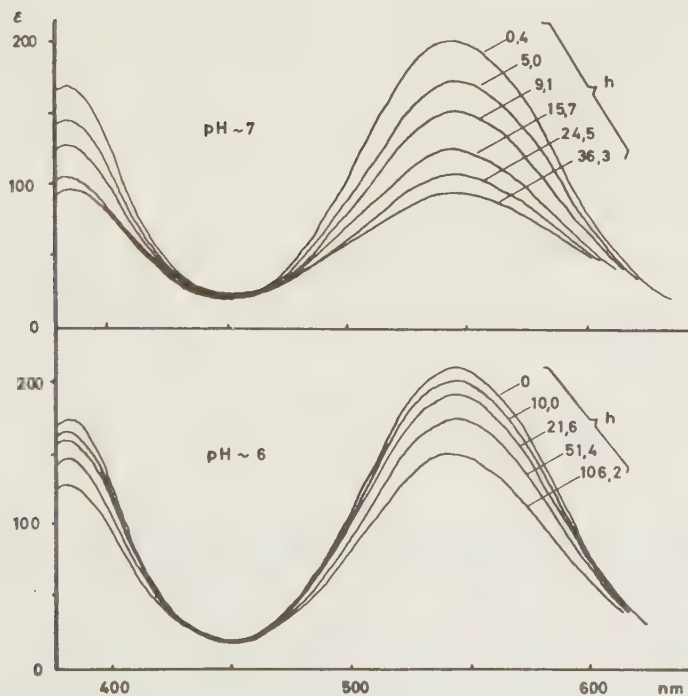


Fig. 17. Décomposition de $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$; $T = 60^\circ\text{C}$

de la fig.17. Le pH des solutions examinées accuse une baisse sensible, passant de 7,0 à 6,8 en 15 h pour l'échantillon à pH 7 (tampon phosphate, conc. totale 0,1M, complexe env. $5 \times 10^{-3} \text{M}$). Après un certain temps, un précipité apparaît dans le milieu de pH ~ 7 et aucun spectre final convenable n'a pu être obtenu. La solution restante après 130 h à 60° contient une concentration importante en Co^{2+} . Nous avons également tenté une approche semblable à pH 5, mais la baisse du pouvoir rotatoire

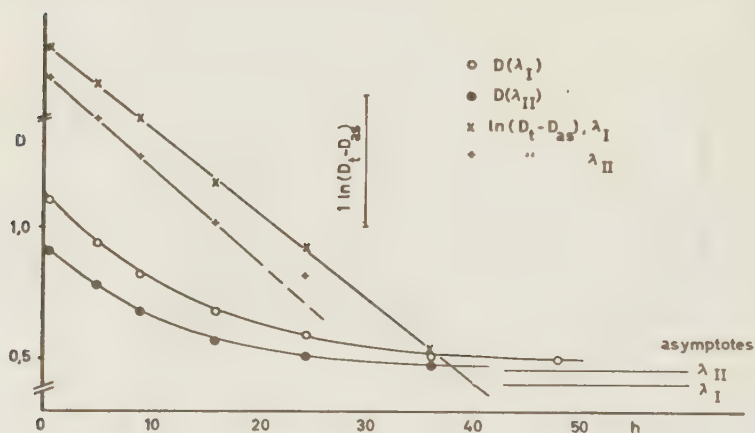


Fig. 18. Décomposition de $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$ à pH ~ 7 , 60°C
 $\lambda_{\text{I}} = 544 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{II}} = 383 \text{ nm}$

à 60° est extrêmement lente, confirmant la stabilité très élevée de l'aquocomplexe en milieu modérément acide.

En portant l'absorption aux maxima du spectre en fonction du temps et en extrapolant à un D_∞ hypothétique (fig.18), on parvient à dresser un graphe de premier ordre apparent à pH ~ 7 . Les constantes de vitesse obtenues aux deux maxima sont voisines ($1,8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à λ_{maxI} ; $1,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à λ_{maxII} , 60°C). La même valeur de D_∞ , introduite dans la

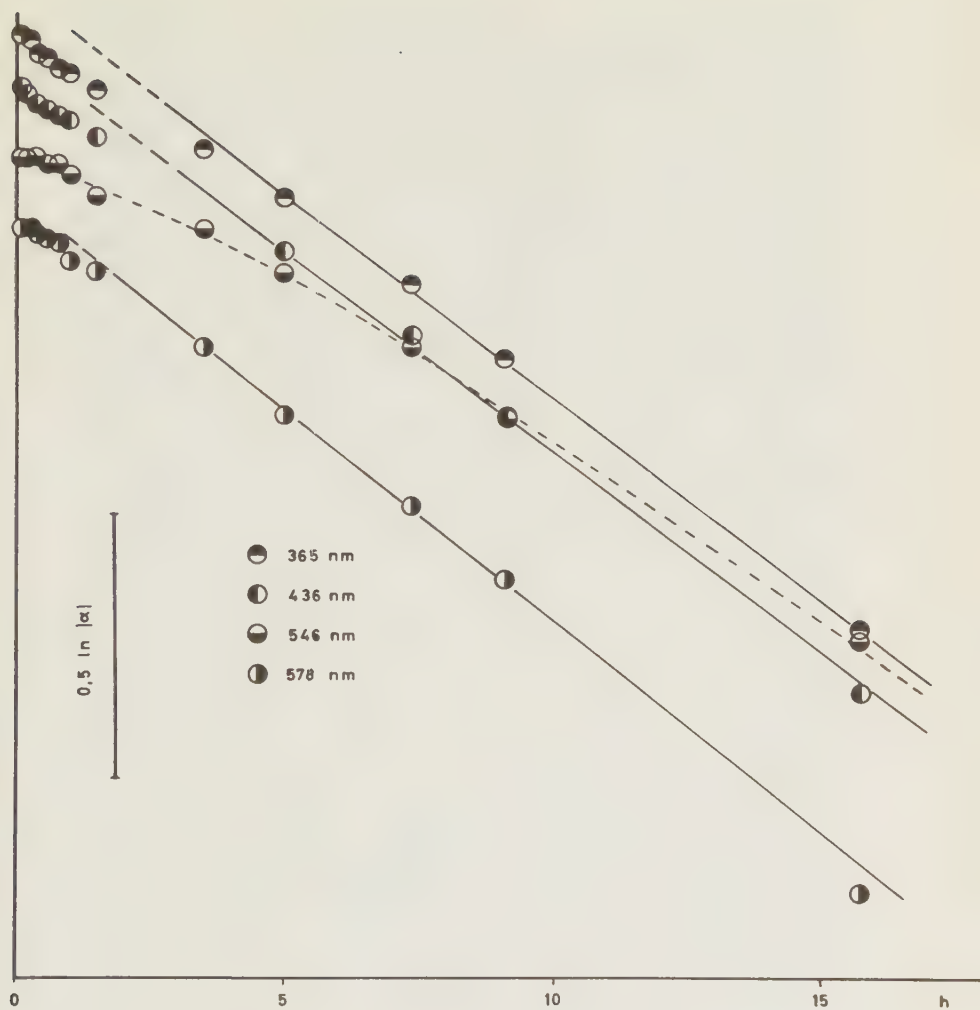


Fig. 19. Décomposition de $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$, pH ~ 7 , T = 60 °C
(polarimétrie)

mesure à $\text{pH} \sim 6$ donne $k = 1,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (λ_{maxI}), soit une réaction environ 10 fois plus lente.

En ce qui concerne le pouvoir rotatoire, les graphes de premier ordre sont très irréguliers dans les deux cas (fig.19). Après un premier temps où $\ln|\alpha|$ est nettement incurvé, les valeurs obtenues à 578, 436 et 365 nm s'alignent sur des droites de pente $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à $\text{pH} \sim 7$, les valeurs à 546 nm restant assez aberrantes pour interdire toute discussion détaillée. A $\text{pH} \sim 6$, les droites de premier ordre accusent une pente de $2,8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, la mesure à 546 nm s'écartant à nouveau très fortement des autres.

La seule information certaine apportée par ces deux mesures grossières et la grande stabilité de l'aquocomplexe en milieu faiblement acide. Il n'est pas possible de tirer des conclusions détaillées touchant au mécanisme de décomposition, mais il est évident que cette décomposition engage au moins une particule optiquement active. On peut en effet conclure que la racémisation proprement dite, si elle a lieu, ne se déroule qu'à une vitesse considérablement plus faible que la décomposition, puisque cette dernière représente par elle-même une perte du pouvoir rotatoire et que les constantes de vitesse obtenues par les deux méthodes engagées ici sont comparables. La concordance assez médiocre des vitesses observées par spectrophotométrie et par polarimétrie ne permet pourtant pas de tirer de conclusion nette quant à la nature et à l'éventuelle identité des réactions mesurées par l'une ou l'autre méthode.

4.3. Interconversions et mutarotation dans le système $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$

Les mesures cinétiques par spectrophotométrie ne permettent pas de constater directement des changements stéréochimiques dans un système comme celui que nous avons abordé ici. Les renseignements énergétiques qui peuvent en être tirés

concernent en effet principalement l'état de transition, mais ne donnent pas d'information sur la stéréochimie des systèmes en présence, qui tous posséderont un chromophore $\text{cis-CoN}_2\text{O}_4$. En outre, la présence de plusieurs isomères géométriques réagissant à des vitesses différentes n'apparaît que dans des déviations du comportement cinétique. Comme les interconversions entre isomères géométriques s'accompagnent généralement de changement dans la chiralité nette du complexe (voir schémas p.59), l'étude chiroptique du système nous a paru souhaitable. A cette fin, nous avons dédoublé le bromocomplexe, à partir duquel nous avons préparé $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ optiquement actif.

Par ailleurs, les coïncidences constatées dans les propriétés de l'intermédiaire de l'hydrolyse catalysée avec celles de $[\text{Co}(\text{HETA})]$ nous ont engagé à rechercher un autre paramètre pouvant donner quelque information sur la stéréochimie des produits en présence et sur le déroulement stéréochimique de leurs réactions. Déjà lors de cette étude, des aberrations notables sont apparues dans la cinétique de l'interconversion $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}] \longrightarrow [\text{Co}(\text{OETA})]^-$ à pH 6,7 - 7,2.

En conséquence, un examen plus approfondi de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ optiquement actif en milieu très faiblement acide ou neutre a été entrepris. Les fig.20 a), b) et c) illustrent à titre d'exemple les variations observées du pouvoir rotatoire au cours du temps dans la mesure No 1 (cf. tableau 4.3.1). On discerne nettement trois réactions successives :

- I. Une première réaction n'impliquant apparemment pas d'inversion de la configuration absolue du complexe, l'activité optique restant relativement forte.
- II. Une deuxième phase, plus lente d'un à deux ordres de grandeur, présentant les signes d'une inversion de la configuration absolue.
- III. Une diminution très lente du pouvoir rotatoire, pouvant correspondre à une décomposition complète ou à une racémisation.

Comme ces trois réactions se déroulent à des vitesses très différentes, il a été possible d'obtenir des constantes de vitesse de premier ordre en extrapolant les valeurs obtenues de α à 365 et 546 nm pour k_I , soit aux deux longueurs d'onde le moins affectées par la réaction II. La constante k_{II} a été obtenue par ajustements successifs de la valeur extrapolée de α à 578 et à 546 nm. La constante k_{III} a été déterminée comme pente limite de la courbe $\ln|\alpha| = f(t)$ à la fin de la réaction III. Les constantes ainsi calculées sont réunies dans le tableau 4.3.1.

Quatre mesures ont en outre été accomplies avec un produit obtenu directement à partir du bromocomplexe par catalyse

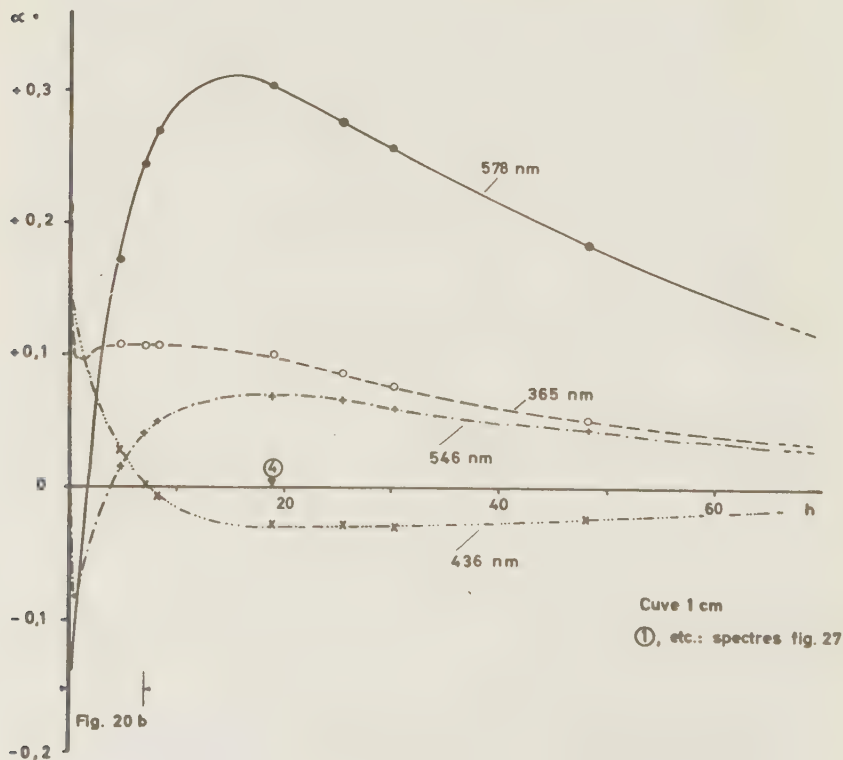


Fig. 20a: Mutarotation dans le système $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$
(mesure 1, tableau 4.3.1). Conc. initiale:
 $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2,05 mg/ml

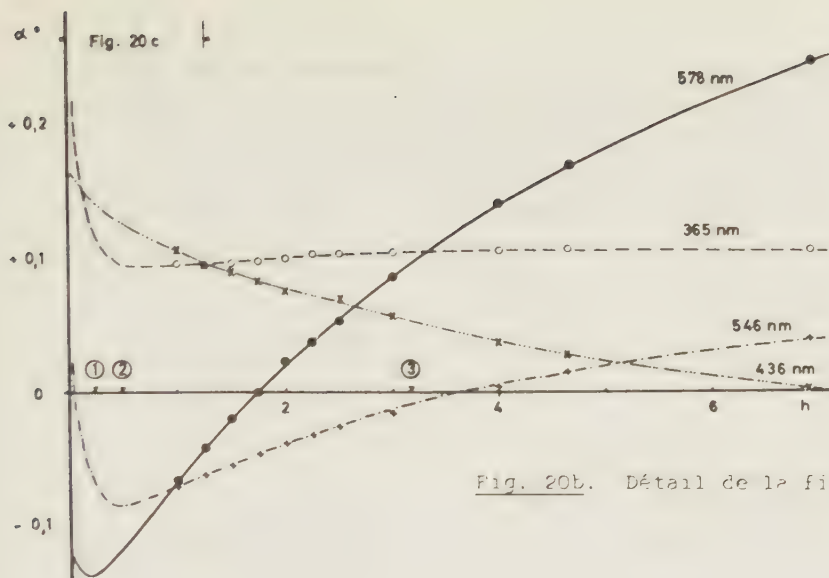


Fig. 20b. Détail de la fig. 20a

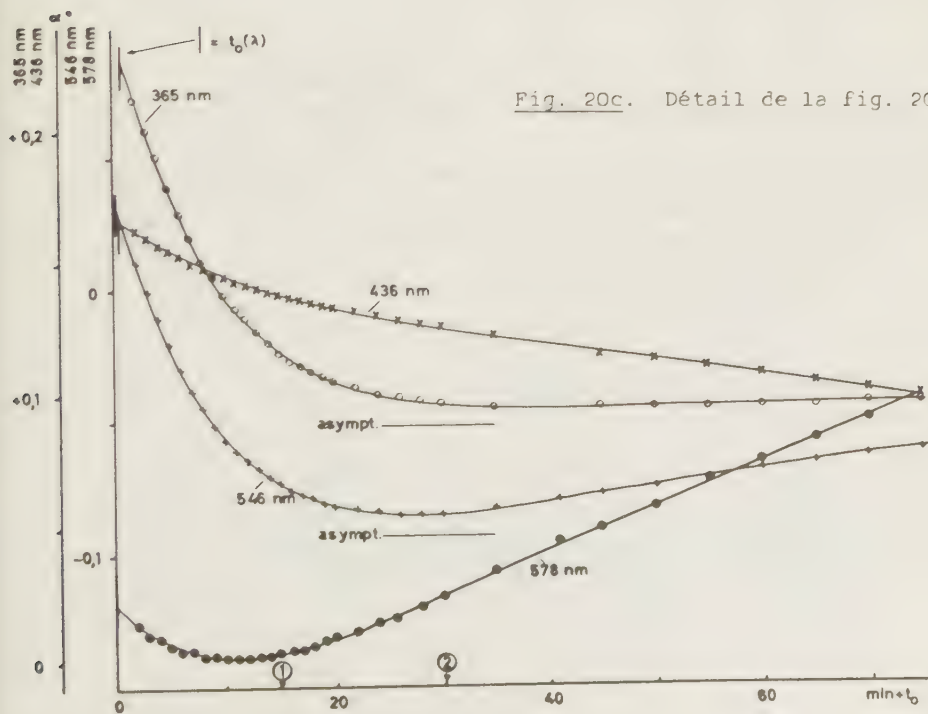
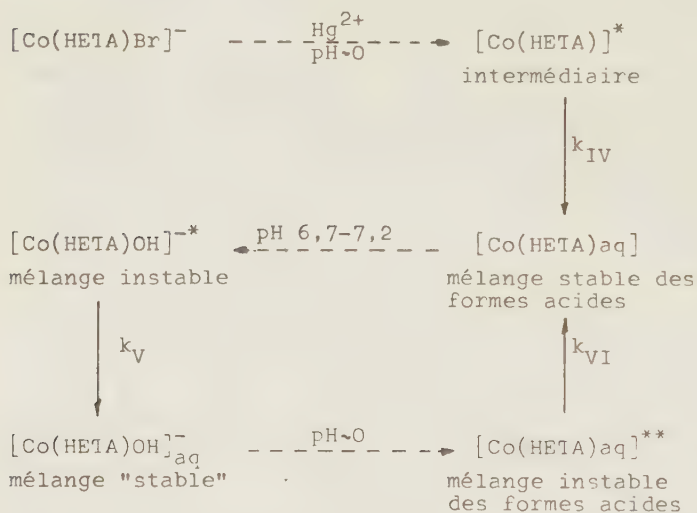
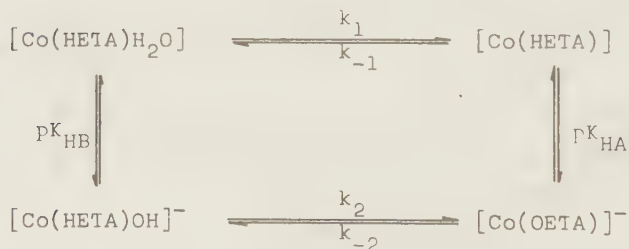


Fig. 20c. Détail de la fig. 20a

mercurique . Les constantes de vitesse de premier ordre observées sont rassemblées dans le tableau 4.3.2. Les trois réactions examinées correspondent au schéma opérationnel suivant, où k_{IV} , k_V et k_{VI} sont des constantes de vitesse apparentes :



Ce schéma, dérivé de celui de TANNER & HIGGINSON [69], permet les approximations développées par ces auteurs. La constante k_{VI} , mesurée en milieu fortement acide, correspond à la somme des constantes k_1 et k_{-1} dans le cycle



De même, on peut comparer k_V à $k_1 + k_{-2} \approx k_1$ à $6,7 < \text{pH} < 7,2$.

En pratique, il s'est révélé que la constante k_V ne pouvait être obtenue à partir des mesures de $\alpha = f(t)$, la rotation n'atteignant pas une valeur limite. Aussi, les valeurs de k_V figurant dans le tableau 4.3.2 ont-elles été calculées par ajustements successifs des valeurs de α_{∞}

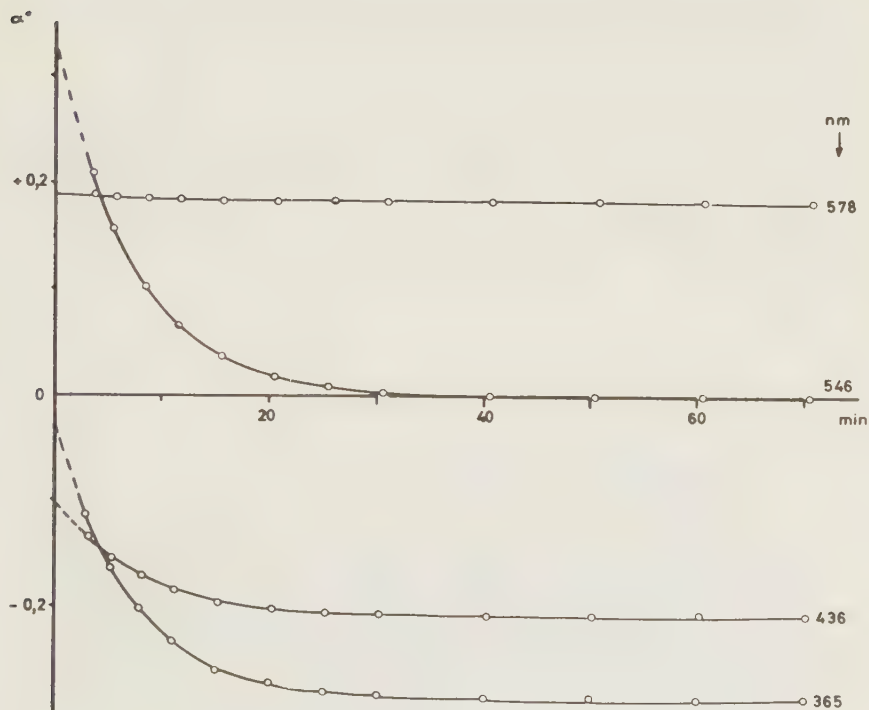


Fig. 21. Hydrolyse catalysée de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$ (mesure 9, tableau 4.3.2), intermédiaire $\longrightarrow [\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$

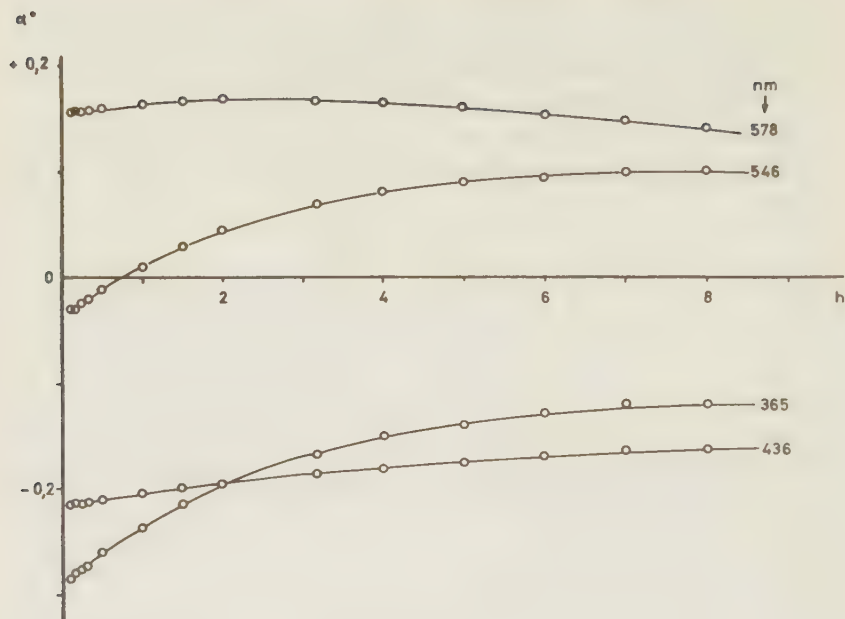


Fig. 22. "Stabilisation" de $[\text{Co}(\text{HETA})_{\text{aq}}]$ en milieu neutre (mesure 9, tableau 4.3.2)

extrapolées à 365 et à 546 nm. Les fig.21 à 23 donnent un exemple du déroulement des réactions examinées (mesure No 9). On remarque, dans la fig.22, le début très nettement marqué de la réaction II (cf.fig.20 b), particulièrement évident à 578 nm.

Les mesures cinétiques par polarimétrie aux quatre points disponibles du spectre ORD n'autorisent pas de conclusion catégorique quant au maintien ou à l'inversion de la chiralité brute du complexe. Nous avons donc mesuré quelques spectres CD et ORD, que nous commenterons avant d'aborder les résultats cinétiques.

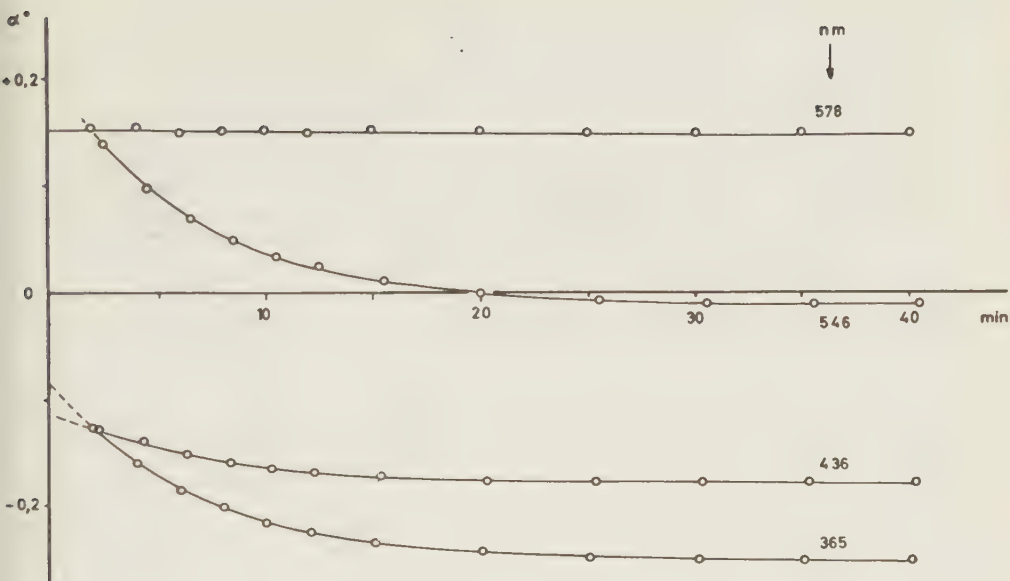


Fig. 23. Stabilisation de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]^{**}$ (mesure 9, tableau 4.3.2)

La fig.24 reproduit les spectres CD de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ en milieu fortement acide (a) et à pH 8 (b). Les solutions acides de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ contiennent, d'après TANNER & HIGGINSON [69], env. 95% de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$ de $\text{pK}_a = 8,0$ et 5% de $[\text{Co}(\text{HETA})]$ de $\text{pK}_a = 5,2$ à température ambiante. Le spectre CD d'une solution fraîche à pH = 6,9 est reproduit dans la fig.25 (spectre a). On constate qu'il est assez peu différent du spectre de la solution acide. Le faible pic positif vers 600 nm est affaibli et un pic positif prononcé – croissant assez rapidement à température ambiante – apparaît vers 430 nm. Ces changements représentant la conversion du mélange initial en 5% $[\text{Co}(\text{OETA})]^-$, 9% $[\text{Co}(\text{HETA})\text{OH}]^-$ et 86% $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$

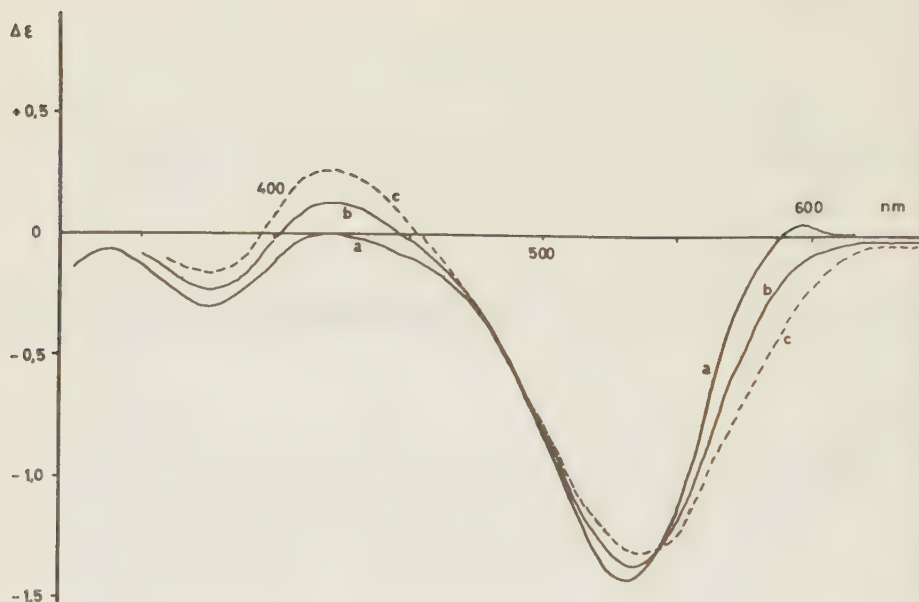


Fig. 24. Spectres CD de $[\text{Co}(\text{HEtA})\text{aq}]$

a) dans HClO_4 0,5 N

b) pH 8, initial

c) simulation : 5% $[\text{Co}(\text{OEtA})]^- + 95\% [\text{Co}(\text{HEtA})\text{OH}]^-$

environ. A pH=8, le mélange initial se compose d'environ 5% $[\text{Co}(\text{OEtA})]^-$, 48% $[\text{Co}(\text{HEtA})\text{H}_2\text{O}]$ et 48% $[\text{Co}(\text{HEtA})\text{OH}]^-$. On peut donc, en guise d'approximation grossière, doubler les écarts entre les spectres (a) et (b) de la fig.24 pour obtenir un spectre proche de celui du mélange 5% $[\text{Co}(\text{OEtA})]^- + 95\% [\text{Co}(\text{HEtA})\text{OH}]^-$ (fig.24, spectre c). On constate que les spectres du mélange des formes acides et des formes basiques sont très semblables, exception faite du pic positif apparu à 430 nm et de la disparition du faible pic positif vers 600 nm. Ce dernier changement peut être interprété soit comme l'élargissement du fort pic négatif centré vers 535 nm uniquement,

soit comme la conjugaison de cet effet avec la neutralisation proprement dite de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$, ce qui équivaudrait à attribuer ce pic à l'aquocomplexe. Les données réunies ici ne permettent pas de trancher en faveur de l'une ou l'autre explication. Le pic positif vers 430 nm peut éventuellement être attribué à $[\text{Co}(\text{OETA})]^-$, comme le montrera l'évolution du spectre à pH 6,9. On peut cependant conclure que les bases conjuguées du système acide ne subissent pas d'inversion immédiate de la configuration absolue.

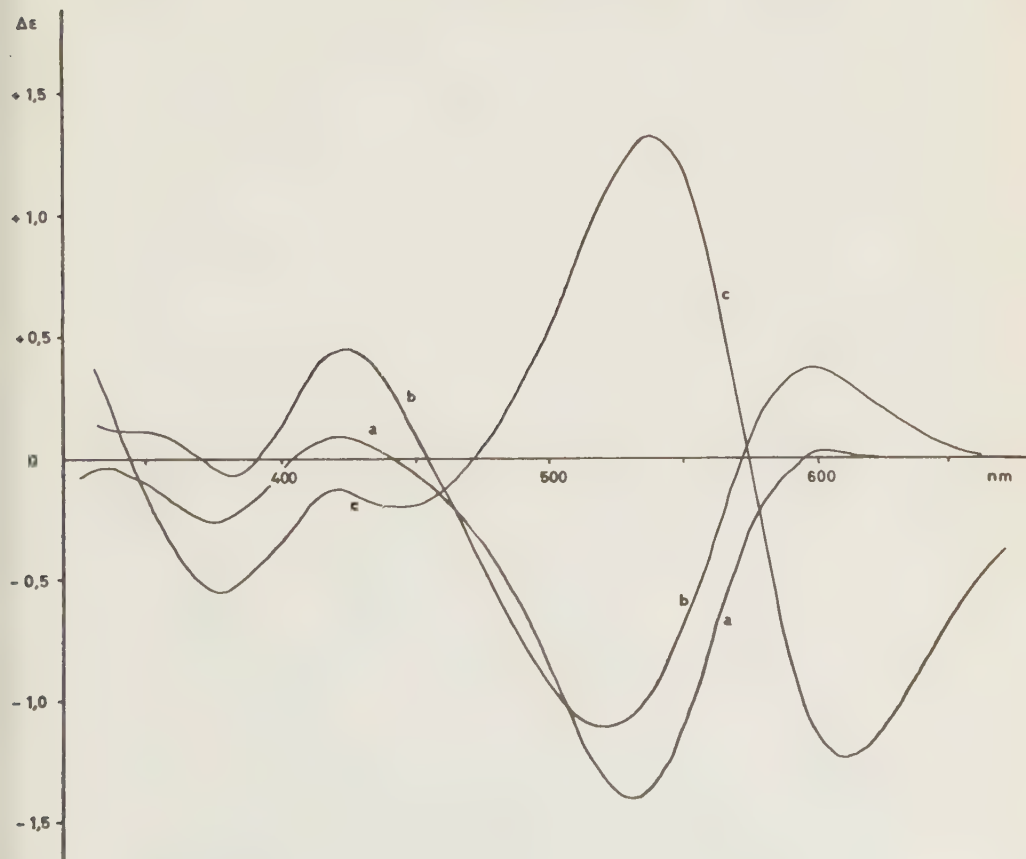


Fig. 25. Spectres CD de $[\text{Co}(\text{HEIA})\text{aq}]$, pH = 6,9, T = 60 °C
a) initial; b) après 13 min.; c) après 20 h

Dans la fig.25, nous avons réuni les spectres CD obtenus à pH 6,9 immédiatement après la préparation de la solution (a), après 13 min à 60°C (b) et après 20 h à 60°C (c). Les spectres ORD correspondants sont reproduits dans la fig.26. Les spectres des fig.25 et 26 correspondent

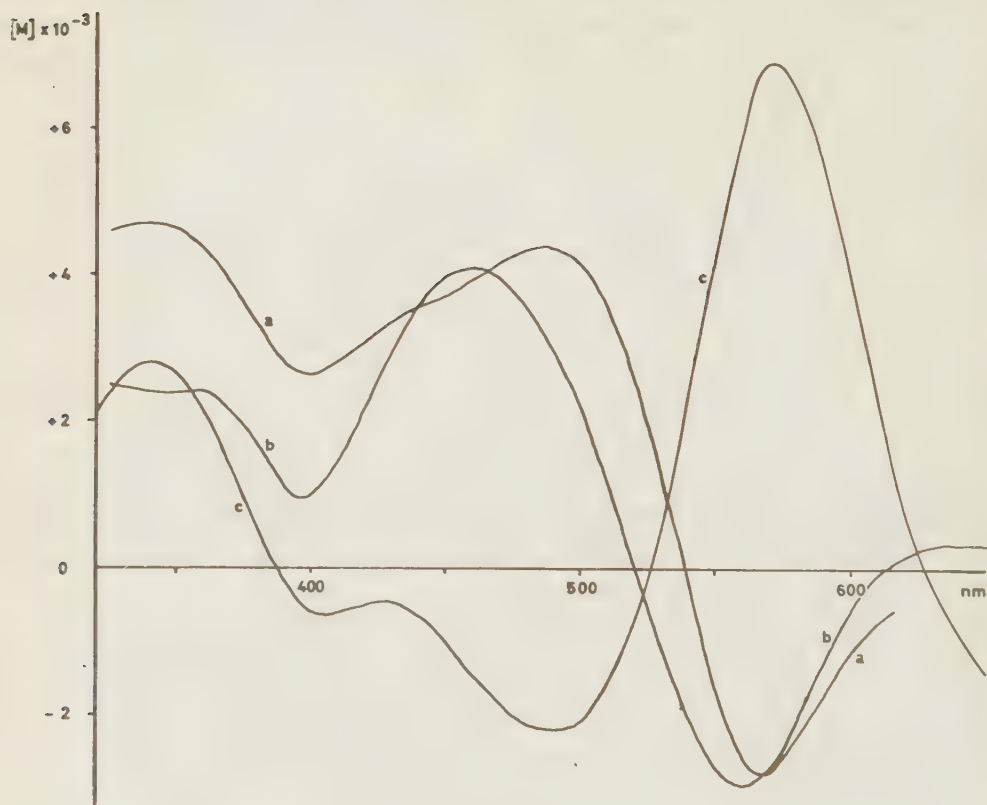
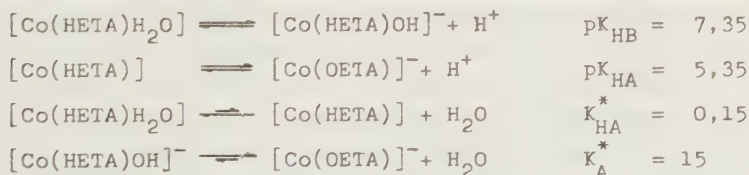


Fig. 26. Spectres ORD de $[\text{Co}(\text{HEA})\text{aq}]$
Mêmes solutions et mêmes notations que fig. 25

aux conditions de la mesure No 1 (tableau 4.3.1). Les intervalles de temps, 13.min et 20 h, correspondent au maximum approximatif de la concentration en produit de la réaction I et au début de la réaction III, soit à une région où le produit de la réaction I est entièrement consommé. Comme le produit de la réaction III est optiquement inactif, les spectres c des fig.25 et 26 correspondent au produit de la réaction II. A partir des courbes expérimentales de la fig.20 a), on constate que la concentration en produit II est à ce moment d'env. 90% de la concentration limite. D'autre part, à l'aide des courbes de la fig.20 a) et 20 c) et des constantes de vitesse, on peut déterminer qu'après 13 min de réaction à 60°C, la composition de la solution b) est approximativement la suivante :

produit de la réaction II	~ 4 %
[Co(HETA)aq]	~ 96 %

En outre, on constate que la réaction I est accomplie à raison d'env. 75%. En assimilant la réaction I à la mise en quasi-équilibre du système [Co(HETA)aq] à pH 6,9 et à 60°C, on peut, à l'aide de valeurs extrapolées des constantes de TANNER & HIGGINSON [69], calculer la composition approchée de la solution de départ et de la solution après 75% de réaction :



Les deux dernières réactions sont cinétiquement déterminantes, les transferts de protons que représentent les deux premières étant assurément rapides. On peut donc admettre que tout au long de la réaction les formes quinquédentées [Co(HETA)H₂O] et [Co(HETA)OH]⁻ d'une part et les formes

sexdentées $[\text{Co}(\text{HETA})]$ et $[\text{Co}(\text{OETA})]^-$ d'autre part sont en équilibre. Les teneurs totales en formes quinquédentées et sexdentées déterminent donc le degré d'avancement de la réaction. On obtient ainsi les compositions approximatives suivantes (en % du complexe total) :

	t=0'	13'	(∞)
$[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$	64,5	25,5	14
$[\text{Co}(\text{HETA})\text{OH}]^-$	22,5	9	5
$[\text{Co}(\text{HETA})]$	0,5	1,5	2,5
$[\text{Co}(\text{OETA})]^-$	12,5	60	78,5
Produit II	0	4	(0)

Les valeurs portées dans la dernière colonne constituent l'état final théorique du système, en l'absence d'une réaction subséquente.

En comparaison du spectre CD de la solution fraîche (fig.25, spectre a), le spectre ORD (fig.26, spectre a) ne permet pas de tirer de conclusion quant à un éventuel pic CD masqué vers 460 nm. L'épaule du spectre ORD vers 440 nm peut être attribuée au maximum positif de l'effet Cotton centré vers 422 nm. L'examen du spectre ORD de la solution b (fig.26), comparé au CD correspondant (fig.25, spectre b) pourrait suggérer la présence d'un effet Cotton négatif en-dessous de 520 nm, la dispersion anormale étant centrée légèrement en-dessous du pic CD négatif à 520 nm. De même le spectre ORD après 20 h de réaction (fig.26, spectre c) paraît confirmer l'épaule observée vers 515 nm dans le spectre CD (fig.25, spectre c). Un effet Cotton positif, centré vers 500-520 nm pourrait donc être masqué par l'effet positif très important apparaissant à 540 nm. Il n'est pas rare que le spectre CD ne révèle que deux des trois composantes d'absorption dans la région T_{1g} avec des complexes de ce type [37][68][92][93]. Néanmoins, la bande cachée ne devrait pas modifier le diagnostic permis par des spectres observés. En conséquence, nous n'en tiendrons pas compte par la suite.

L'allure générale des spectres CD a et b est assez semblable. On notera l'accentuation du pic positif à 600 nm, qui devrait être d'environ 50% plus élevé encore en l'absence de produit de la réaction II et à 100% de la réaction I. Le pic CD négatif dominant est déplacé de 530 à 520 nm, élargi et diminué en intensité. La contribution positive due à la réaction II corrige approximativement l'écart dû aux 25% de réaction I non encore accomplie. Le pic positif à 420 nm augmente assez fortement, comme le laissait prévoir sa croissance relativement rapide à température ambiante. A 100% de la réaction I, son intensité serait d'env. 10% plus élevée encore. Enfin, la région du spectre située au-dessous de 400 nm subit un glissement vers les valeurs positives de $\Delta\epsilon$. Ces comparaisons suggèrent que les produits présents dans les deux solutions sont de même configuration absolue. En effet, comme le confirment les spectres visibles, le système est convenablement décrit par le schéma réactionnel utilisé et les complexes ne subissent pas de changement majeur dans la distribution des niveaux électroniques des bandes $d-d$. Il convient cependant de relever que le spectre CD effectif de la solution initiale à 60° est intermédiaire entre les spectres a) et b). En effet, la solution initiale à 60° accuse une composition intermédiaire entre celles des solutions b) et a) en ce qui concerne les quatre particules du système $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$. La solution a), préparée à 25°, a la composition approximative suivante selon les données de [69] : 86,5% $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$, 8% $[\text{Co}(\text{HETA})\text{OH}]$, 0% $[\text{Co}(\text{HETA})]$ et 5,5% $[\text{Co}(\text{OETA})]$.

Les spectres CD (fig.25) et ORD (fig.26) de la solution c) sont pour leur part totalement différents des spectres a) et b) dans la région de la première bande d'absorption. Comme le montrent les spectres visibles (fig.27) obtenus au cours de la mesure No 1, le chromophore reste du type $\text{cis-CoN}_2\text{O}_4$. Compte tenu des quelque 10% de réaction III assimilée à une décomposition, on remarquera cependant que le produit II a une absorbance plus faible aux

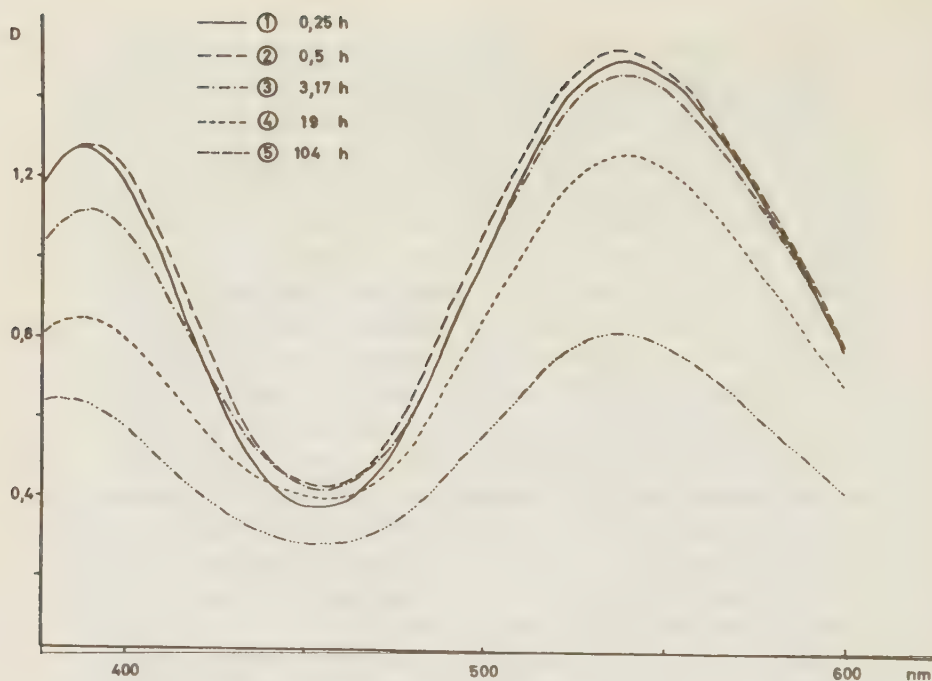


Fig. 27. Spectres visibles de $[\text{Co}(\text{HEta})\text{aq}]$ (mesure 1, tableau 4.3.1)

deux maxima. En outre, le rapport des extinctions aux maxima change au cours de la réaction II. Le spectre CD montre une inversion des signes des deux premiers pics à 600 et 540 nm, le premier étant en outre beaucoup plus intense. L'épaule vers 515 nm correspondrait à un pic positif, soit également à l'inversion d'un pic négatif caché dans le spectre b. Aux basses longueurs d'onde, le spectre se distingue notablement du spectre b, mais on note la présence du pic négatif à 380 nm, présent dans tous les spectres mesurés avec ce système. L'inversion du spectre CD dans la première bande d'absorption atteste un changement de chiralité brute du complexe, mais les spectres CD et ORD obtenus sont loin des énantiomorphes des spectres initiaux. Il faut donc admettre que le renversement de chiralité procède d'une isomérisation authentique et/ou d'une déchélation. Nous discuterons plus en

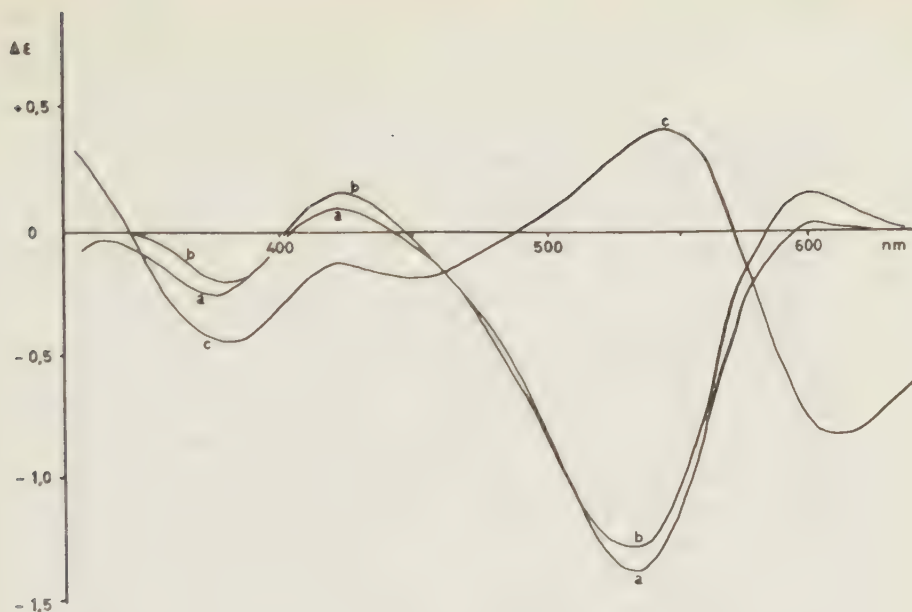


Fig. 28. Spectres CD de $[\text{Co}(\text{HEta})\text{aq}]$, pH = 5,6, T = 60 °C
a) initial; b) après 6 min; c) après 20 h

détail la question stéréochimique au chap. 6.

A un degré moindre, les spectres CD enregistrés dans des conditions similaires à la mesure No 4 (pH = 5,6; T = 60°C), illustrent également cette inversion du CD (cf.fig.28). Le spectre après 6 min de réaction à 60° (b) est intermédiaire entre le spectre obtenu à pH 6,9 après 13 min à 60°C (fig.25, spectre b) et le spectre initial à pH 6,9, peu différent du spectre en milieu acide (fig.28, spectre a). Ce résultat concorde bien avec la variation des concentrations relatives dans le système $[\text{Co}(\text{HEta})\text{aq}]$ au cours de la réaction I. On obtient, par un calcul analogue au calcul des compositions à pH 6,9, en observant (fig.29) que la réaction II consomme environ 3% du produit et que la réaction I s'est déroulée à 85% en 6 min :

	t = 0'	6'	(∞)
[Co(HETA)H ₂ O]	85,5	70	69,5
[Co(HETA)OH] ⁻	1,5	1	1,5
[Co(HETA)]	4,5	9,5	10,5
[Co(OETA)] ⁻	8,5	16,5	18,5
Produit II	0	3	(0)

Les concentrations des particules subissent donc une variation beaucoup plus faible qu'à pH 6,9, le facteur maximum étant d'environ 2 pour la concentration totale des particules sexdentées contre près de 5 à pH 6,9. De même, le spectre CD après 20 h de réaction (fig.28, spectre c), tout en confirmant l'inversion, est moins intense dans le domaine de la première bande d'absorption que le spectre obtenu à pH 6,9 (fig.25, spectre c). Au-dessous de 400 nm, la différence des deux spectres est assez faible. Les rotations limites vers lesquelles tendent les courbes de la fig.29 représentent également un degré d'inversion plus faible que celles de la fig.20. Ce comportement est en accord avec le schéma de TANNER & HIGGINSON [69] complété de la réaction II, qui affecterait l'une et/ou l'autre des bases conjuguées des complexes neutres et constituerait une réaction d'équilibre externe au cycle d'équilibres élucidé par ces auteurs.

Avant d'aborder l'examen des résultats cinétiques, mentionnons que la réaction II est visible à pH = 4,6 comme nous l'a montré une tentative de mesure cinétique à 50°, abandonnée en raison de la lenteur excessive et de la faible amplitude de la variation du pouvoir rotatoire.

Les constantes de vitesse apparentes k_I du tableau 4.3.1 doivent être rapprochées des constantes k_{obs} de TANNER & HIGGINSON. En calculant les constantes de vitesse à 60° à l'aide des paramètres d'activation donnés par ces auteurs et en en tirant k_{obs} en fonction du pH, on trouve cependant

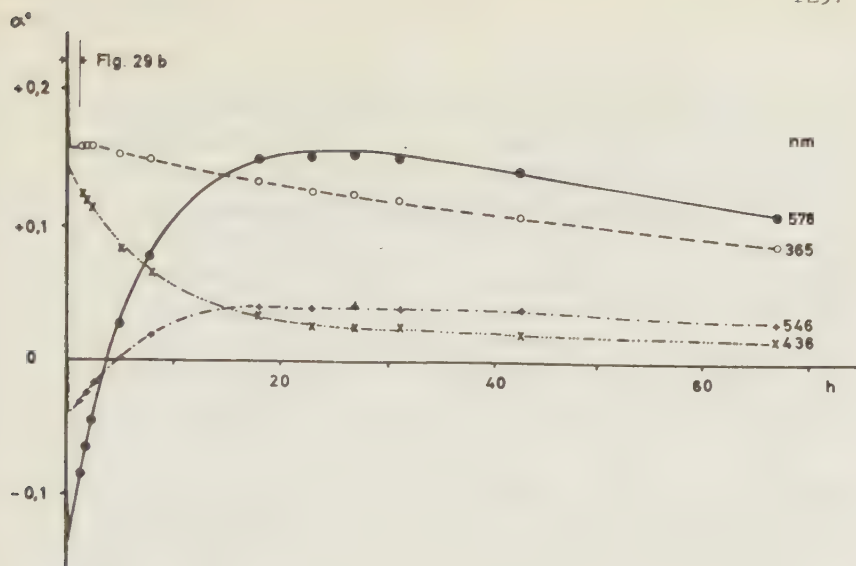
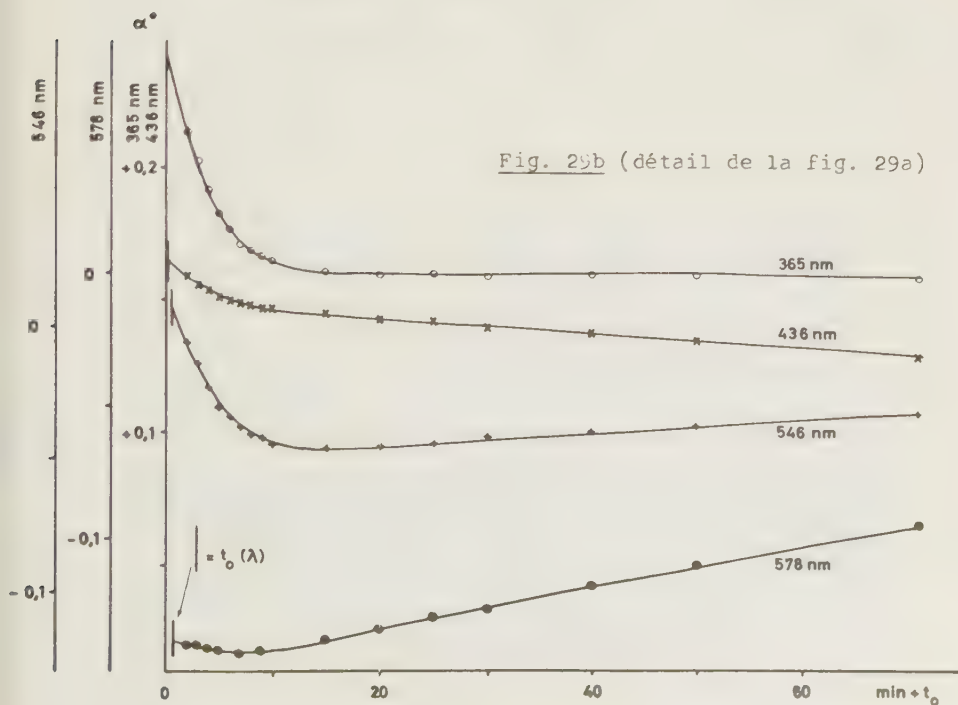


Fig. 29a. Mutarotation dans le système $[\text{Co}(\text{HETA})_2]$
(mesure 4, tableau 4.3.1)



des valeurs considérablement plus élevées, le facteur étant voisin de 2. Ces valeurs sont également reportées dans le tableau 4.3.1. Les k_I observés sont en outre médiocrement reproductibles. On discerne cependant nettement l'augmentation attendue de k_I quand le pH est abaissé. L'influence de la force ionique sur k_I est très importante, comme le montre la comparaison des mesures 6, 6a, 7 et 7a. Dans ces dernières mesures, exécutées sans adjonction de NaClO_4 , k_I est d'env. 50% plus faible qu'avec les échantillons 0,8 M en NaClO_4 .

Tableau 4.3.1 Interconversions et mutarotation de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$

Tous les échantillons mesurés sont 0,8 M en NaClO_4 , sauf les Nos 7 et 7a. Constantes apparentes de premier ordre en s^{-1}

No	T, °C	pH	$k_I \times 10^3$	$k_{II} \times 10^5$	$k_{III} \times 10^6$	$k_{\text{obs}} \times 10^3$ (1)
1	60	6,9	2,0	6,8	5,6	2,9
2	60	6,1	4,0	4,6	-	3,4
3	60	6,1	4,0	4,6	-	6,2
4	60	5,6	4,5	4,5	-	11
5	50	6,4	0,62	1,65	-	1,3
5a	50	6,4	0,62	1,6	22(70°C)	1,3
6	50	5,5	1,4	1,2	-	3,6
6a	50	5,5	2,0	-	-	3,6
7	50	5,6	0,85	1,5	-	3,6
7a	50	5,6	0,85	-	-	3,6

(1) k_{obs} calculé d'après les données de TANNER & HIGGINSON [69] pour la première phase de la mesure (réaction I) (schéma p.112)

En ce qui concerne la réaction II, l'influence du pH est relativement modérée, mais il semble acquis que la constante apparente k_{II} décroît quand le pH diminue. A partir de paires de mesures à des pH comparables, au besoin en interpolant k_{II} , on obtient une énergie d'activation apparente voisine de 28 kcal/mol, d'où une entropie d'activation très faiblement positive ou nulle. Ce résultat est assez surprenant, étant donné le changement de configuration absolue subi par le complexe. Le matériel expérimental rassemblé sur ce sujet est cependant beaucoup trop modeste pour permettre une analyse cinétique détaillée. Une telle analyse exigerait en effet une accumulation de données plus quantitatives et déborderait le champ de nos intentions. Nous retiendrons simplement que la réaction II se déroule à une vitesse apparente env. 20 à 100 fois plus faible que la réaction I dans le domaine de pH examiné. Le rapport k_I/k_{II} est plus faible aux pH élevés qu'aux pH inférieurs, comme il se doit, et plus élevé à 50° qu'à 60° au même pH, l'énergie d'activation apparente de la réaction I étant appréciablement inférieure à 28 kcal/mol (env. 24 kcal/mol d'après les données de [69]).

La constante de vitesse apparente k_{III} n'a été déterminée que de manière approximative dans trois cas. Elle est d'env. un ordre de grandeur plus faible que k_{II} vers pH 6,8 et dépend notablement du pH, bien que trop peu de données expérimentales soient réunies pour permettre une estimation même grossière de l'ordre de la réaction en OH^- . Notons cependant que la réaction est distinctement amorcée à 50° après env. 80 h à pH 5,5 et après 20 h à 60° et pH 5,6 (fig.28). Comme le suggèrent les spectres électroniques (fig.27) et comme le confirment les observations rapportées au chap. 5, il s'agit ici d'une décomposition procédant par déchélation du ligand, avec formation de complexes optiquement inactifs dont l'acide conjugué est cationique, donc contient un ou plusieurs bras carboxylate libres, et non pas d'une simple racémisation.

Tableau 4.3.2 Hydrolyse catalysée de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$ et interconversions de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$

Constantes de vitesse apparentes en s^{-1}

No	T, °C	$k_{\text{IV}} \times 10^3$	$k_{\text{V}} \times 10^5$	pH(V)	$k_{\text{VI}} \times 10^3$	Réf. [69]	
						$k_{\text{V}} \times 10^5$	$k_{\text{VI}} \times 10^3$
9	40	2,4	11	7,0	2,4	20	2,5
10	35	1,4	8	6,7	1,3	12,3	1,3
11	25	0,40	2,8	6,7	0,38	2,8	0,35
12	25	0,43	1,8	7,2	0,50	2,0	0,35

Valeurs des colonnes 7 et 8 calculées à partir des constantes de vitesse et des paramètres d'activation de [69] (schéma p.112)

$$k_{\text{V}} = (k_1 - k_2) \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{HB}}} + (k_{-1} - k_{-2}) \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{HA}}} + k_2 + k_{-2}$$

$$k_{\text{VI}} = k_1 + k_{-1}$$

Les mesures réunies dans le tableau 4.3.2 ont été entreprises dans le but de déterminer si l'intermédiaire de la catalyse mercurielle est identique à $[\text{Co}(\text{HETA})]$. La discussion sur ce point sera développée au chap. 6. Du seul point de vue des résultats cinétiques, on note que k_{IV} (vitesse de formation de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ à partir de l'intermédiaire) est, dans les limites de l'erreur expérimentale, pratiquement égal à k_{VI} (vitesse d'accession à l'équilibre du mélange réacidifié, $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]^*$, schéma p.112). Dans la fig.30, nous avons reproduit les graphes de premier ordre obtenus dans la mesure No 9 (cf. aussi fig.21 à 23) à 546 et 365 nm. Dans le tableau 4.3.2, nous avons également porté les constantes de vitesse apparentes

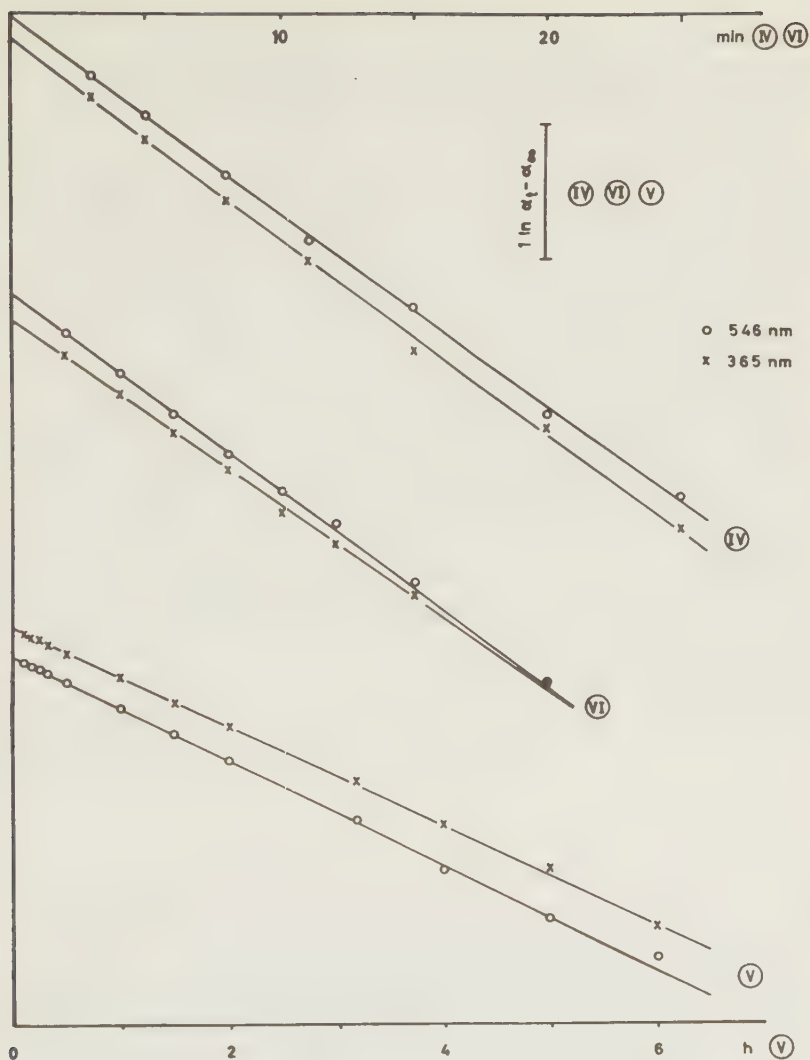


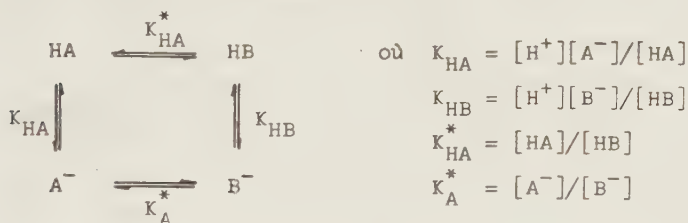
Fig. 30. Hydrolyse catalysée de $[\text{Co}(\text{HEA})\text{Br}]$ (mesure 9, tableau 4.3.2 ; cf. p. 112)

calculées à partir des résultats de TANNER & HIGGINSON [69]. On constate que nos valeurs de k_{VI} concordent convenablement avec celles de ces auteurs. En revanche, comme l'avaient déjà révélé les mesures du tableau 4.3.1, nos valeurs de k_V sont trop basses, l'écart avec les valeurs de la référence étant plus prononcé à température élevée qu'à 25 ou à 35°C. Néanmoins, nous admettrons que la vitesse mesurée en milieu neutre correspond bien à l'accèsion à l'équilibre de $[Co(HEHA)H_2O]$, $[Co(HEHA)]$ et de leurs bases conjuguées. Comme nous l'avons déjà mentionné (p.114, fig.22), l'inversion correspondant à la réaction II perturbe sensiblement la mesure en milieu neutre en fin de réaction. Nous ne disposons pas d'une masse suffisante d'informations pour déterminer précisément le degré d'avancement de cette deuxième réaction avant la réacidification. Notons simplement que le comportement cinétique dans la réaction VI n'est pas perturbé de manière significative par la présence du produit inversé.

5. MESURES POTENTIOMETRIQUES DANS LE SYSTEME [Co(HETA)ac]

5.1. Constantes d'équilibre entre formes sexdentées et quinquédentées

Le système fermé d'équilibres



n'est indépendant que par trois des constantes, la relation $K_{\text{HA}}/K_{\text{HB}} = K_{\text{A}}^*/K_{\text{HA}}^*$ liant la quatrième aux trois autres. En mesurant le pH d'un tel système à l'équilibre à un degré de neutralisation α donné, on peut déterminer deux des constantes en connaissant les deux autres, p. ex. K_{HA} et K_{HB} tirées des courbes de titrage. La relation

$$\text{pH} = \log \frac{\alpha}{1-\alpha} - \log \frac{1 + K_{\text{A}}^*}{1 + K_{\text{HA}}^*} + \text{p}K_{\text{HB}}$$

permet de construire une famille de droites $\text{pH} = f(\log \frac{\alpha}{1-\alpha})$, de pente 1 et dont l'intersection avec les axes est donnée par l'un ou l'autre des paramètres K_{A}^* ou K_{HA}^* . La fig. 31 donne un exemple de mesure de ce type, où $\alpha = f(\text{pH})$, les deux courbes $K_{\text{A}}^* = 50$ et $K_{\text{A}}^* = 5$ constituant les limites des valeurs plausibles, puisque d'après les courbes de titrage avant et après équilibrage en milieu alcalin, en posant $\text{HA} = [\text{Co(HETA)}]$ et $\text{HB} = [\text{Co(HETA)H}_2\text{O}]$, $K_{\text{A}}^* \geq 5$ et $K_{\text{HA}}^* \leq 0,1$, le rapport $K_{\text{HA}}/K_{\text{HB}}$ valant env. 500 à température ambiante ($\text{p}K_{\text{HA}} = 5,19$, $\text{p}K_{\text{HB}} = 7,89$ à 25°C; d'après [69] $\text{p}K_{\text{HA}} = 5,16$ et $\text{p}K_{\text{HB}} = 7,94$). La fig. comprend également la courbe obtenue avec la valeur $K_{\text{A}}^* = 35$ trouvée par TANNER & HIGGINSON.

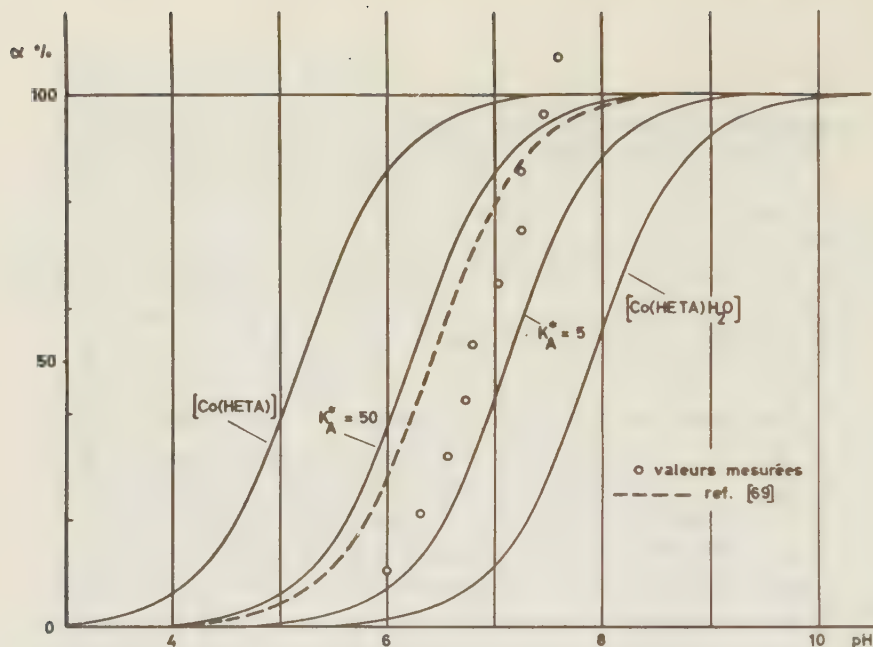


Fig. 31. Détermination potentiométrique de K_A^* et K_{HA}^*

Du point de vue expérimental, cette méthode exige des valeurs absolues très précises de K_{HA} , K_{HB} et des mesures rigoureuses du pH. Les essais que nous avons entrepris n'ont pas permis de réunir des conditions assez strictes sur ces deux points, mais ont confirmé l'ordre de grandeur des valeurs obtenues par TANNER & HIGGINSON à partir des mesures cinétiques, bien que nos valeurs soient très dispersées. L'intérêt de ces mesures réside cependant dans le fait que les degrés de neutralisation calculés par titrage après mise à l'équilibre coïncident d'autant plus mal avec la quantité de base ajoutée que le pH est plus élevé. Indépendamment d'éventuelles erreurs sur K_{HA} et K_{HB} , les valeurs observées dans une même série de mesures doivent se placer sur une droite de pente = 1 dans le graphe $\text{pH} = f(\log \frac{\alpha}{1-\alpha})$. En réalité, les valeurs observées montrent qu'en milieu faiblement acide, déjà, une

réaction secondaire consomme une partie de la base ajoutée. Dans la fig.31, on constate qu'en milieu fortement alcalin ($\alpha > 1$), cette réaction est très importante, le pH s'abaissant d'env. 1,5 unités au-dessous de la valeur attendue.

Dans le but de déterminer si la base conjuguée de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$ pouvait subir une isomérisation notable, nous avons tenté un essai analogue avec ce complexe. On peut, en effet, supposer que les spectres visibles obtenus au cours de la racémisation attestent l'absence d'un isomère trans-équatorial, qui pourrait éventuellement présenter un pK voisin de celui de l'isomère stable (env. 7,95 à 30°C) supposé cis-eq, mais devrait avoir un spectre assez différent, si l'on en juge par les différences observées avec les nitrocomplexes [62][71]. A l'inverse, les isomères cis-polaire et cis-équatorial pourraient avoir des spectres très semblables, mais il est licite de présumer que leurs pK diffèreraient appréciablement. En pratique, on n'observe aucun changement notable du pH en 23 h à 30°C pour des solutions où $0,1 \leq \alpha \leq 0,6$. Le titrage de la partie restante du complexe acide constitue le complément de la courbe de neutralisation partielle obtenue dans la préparation des échantillons. Dans des solutions où α excède 80%, en revanche, on note une décomposition affectant env. 7% du complexe dans les mêmes conditions. On peut donc conclure d'une part que la décomposition alcaline affecte également $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$, d'autre part que l'aquocomplexe et sa base conjuguée ne sont tous deux présents que sous la forme d'un même isomère géométrique, le pK voisin de 8 conduisant à penser qu'il s'agit de l'isomère cis-eq, par analogie avec d'autres aquocomplexes du même type et de même géométrie [94][95].

5.2. Etude de $[\text{Co}(\text{HETA})_{\text{aq}}]$ au pH-stat

Lorsque le pH d'une solution de $[\text{Co}(\text{HETA})_{\text{aq}}]$ est élevé et maintenu à une valeur fixe, la mise en équilibre du système consomme une quantité déterminée de base selon une loi cinétique de premier ordre apparent en complexe. En introduisant les constantes suivantes, interpolées sur les valeurs de TANNER & HIGGINSON [69] pour 40°C et définies p.119 :

$$K_A^* = 26 \quad K_{HA}^* = 0,082 \quad K_{HA} = 5,95 \times 10^{-6} \quad K_{HB} = 1,88 \times 10^{-8}$$

on obtient les degrés de neutralisation initial et final suivants, à condition que la réaction se limite au cycle de 4 particules auquel ces constantes se rapportent :

pH	$\alpha_{\text{in}} \%$	$\alpha_{\text{eq}} \%$	$\alpha_{\text{in}} - \alpha_{\text{eq}} \%$
7,00	22	82,5	60,5
8,00	68	98	30
9,00	95	100	5

Ainsi, à pH 9, la quantité de base ajoutée initialement pour atteindre le pH de travail ne devrait pratiquement plus varier. Nous avons tenté de suivre cette consommation de base au pH-stat à 40°C et à pH 7, 8 et 9.

Comme l'illustre la fig.32, la consommation de base en fonction du temps peut être estimée grossièrement comme la somme d'une exponentielle décroissante et d'une fonction linéaire du temps. Cette région "linéaire" accuse une pente de 0,004 équiv./h à pH 7, 0,005 équiv./h à pH 8 et 0,009 équiv./h à pH 9, calculée sur la totalité du complexe engagé entre 30 et 40 h de mesure. Le graphe $\text{éq. base} = f(t)$ est alors à peine incurvé, la flèche entre la courbe et la droite représentant env. 10^{-4} équivalents en 10 h. La contribution de l'asymptote quasi-linéaire a donc été déduite de la quantité de base ajoutée

Les constantes de vitesse obtenues dans les 10 premières heures de mesure sont réunies dans le tableau 5.2, en regard des constantes k_{obs} calculées d'après les résultats de [69]. Simultanément aux mesures au pH-stat, nous avons suivi la réaction par spectrophotométrie. Les constantes de vitesse obtenues à partir de valeurs extrapolées de D_{∞} figurent également dans le tableau 5.2. Alors que les résultats des deux méthodes concordent relativement bien entre eux et avec la valeur de k_v obtenue par polarimétrie (tableau 4.3.2), toutes les constantes trouvées sont trop basses en comparaison des résultats de TANNER & HIGGINSON, comme nous l'avions déjà observé dans les mesures polarimétriques (tableaux 4.3.1 et 4.3.2). Les mesures 3 et 3a font exception. La constante a été calculée dans ce cas sur les 10 premières heures de mesure. La vitesse initiale apparente est en fait plus basse (env. $3,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Mentionnons en outre une différence entre pK_{HB} calculé à partir de la quantité de base requise pour atteindre le pH de travail (7,60) et la valeur interpolée de TANNER & HIGGINSON (7,73 à 40°C).

Une autre observation a retenu notre attention. Alors que la consommation totale de base serait d'env. 0,83 éq. à pH 7, 0,98 éq. à pH 8 et 1,0 éq. à pH 9 d'après [69], nous obtenons après soustraction de la contribution "linéaire" finale $0,66 \pm 0,005$ éq. à pH 7, $1,02 \pm 0,1$ éq. à pH 8 et $1,25 \pm 0,2$ éq. à pH 9. La quantité de base consommée au cours de la première partie de la mesure paraît donc excéder fortement le montant théorique. Le défaut observé à pH 7 est attribué au fait que l'asymptote n'est pas encore atteinte. Néanmoins, comme nous l'observerons au chap. 5.3, une telle solution contient déjà une concentration appréciable de particules plurinégatives après 46-47 h, alors que la consommation réelle de base n'est encore que de 0,82 équivalents.

5.3. Examen des produits obtenus dans le système $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$

au pH-stat

Les spectres visibles obtenus au cours de l'étude au pH-stat montrent une évolution anormale à long terme, comme pouvait le suggérer le comportement en milieu tamponné (fig.27). Il a donc été nécessaire d'extrapoler l'extinction en fonction du temps pour obtenir des graphes de premier ordre au début de la réaction. En confirmation de la décroissance de la densité optique et de la consommation excessive de base, les solutions maintenues à pH 9 contiennent un précipité relativement abondant, probablement de l'oxyde de Co^{III} hydraté.

Nous avons tenté de séparer les produits restant en solution sur échangeur d'ions fortement acide (Dowex 50, forme H^+), de manière à fixer les complexes cationiques résultant de la protonation de particules contenant au moins un bras carboxylate déchélaté. On peut estimer en effet à ~ 3 le pK d'un tel groupe carboxylate [94] dans les complexes de EDTA quinquédenté, le ligand occupant la 6e position de coordination n'ayant que peu d'influence. Une valeur semblable a été trouvée pour $[\text{Co}(\text{HPDPA})\text{H}_2\text{O}]$ [61]. A un pH inférieur à 1, on peut donc admettre que ces complexes sont entièrement protonés, du type $[\text{Co}(\text{H}_x\text{HETA})(\text{H}_2\text{O})_{x+1}]^{x+}$. Les complexes neutres obtenus par neutralisation des bases conjuguées de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ ont été recueillis par fractions pour tenter de déterminer si plusieurs produits étaient présents. L'élution s'est faite avec HCl 0,5 N et les produits ont été caractérisés par spectrophotométrie visible.

Qualitativement, les échantillons obtenus à pH 7, 8 ou 9 au pH-stat présentent tous le même comportement. La bande fortement dominante des particules neutres contient deux produits visibles A et B non séparés. Les complexes cationiques, plus abondants pour les échantillons obtenus

à pH élevé, forment deux bandes C et D bien distinctes et une troisième bande de même couleur, très pâle et très lente à éluer. Pour cette dernière bande, nous n'avons pas pu obtenir de spectre visible, la quantité de complexe obtenu étant beaucoup trop faible. Les spectres de quelques fractions représentatives sont reproduits dans la fig.33, issue d'un échantillon préparé à pH 7. Les

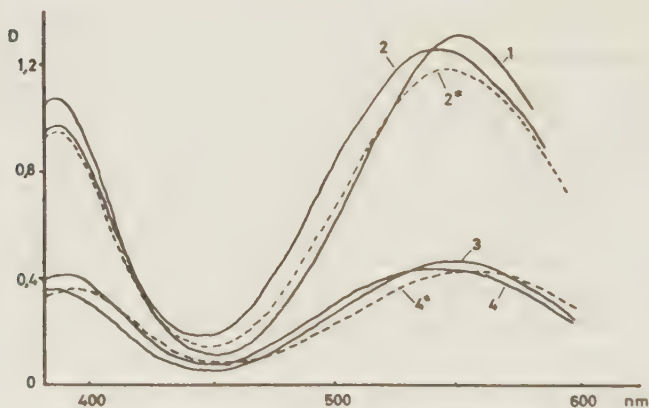


Fig. 33. Séparation des produits sur Dowex 50 (voir texte)

1. Neutre, A prédominant
2. " B " ; 2* après 2 h à 60 °C
3. Cationique, C
4. " , D; 4* après 2 h à 60 °C

spectres en pointillés sont obtenus par chauffage de la solution à 60°C pendant 2 h. Les spectres des fractions A et C ne changent pratiquement pas au cours du chauffage. On observe, pour les fractions B et D une tendance vers les spectres de A et C lors du chauffage, tant dans le déplacement bathochrome du premier maximum que dans la normalisation du rapport des extinctions aux deux maxima. Alors que ce rapport vaut 1,18 pour $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ en milieu acide, 1,19 pour $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$ et 1,04 pour $[\text{Co}(\text{HETA})]$ [69]

les produits C et D donnent respectivement 1,28 et 1,02 et les fractions contenant en prédominance A ou B donnent 1,19 et 1,27 respectivement. Le chauffage pendant 2 h à 60°C ne suffit pas à amener les spectres à complète similitude. Les maxima se situent à 552 et 385 nm pour la fraction A, à 538 et 385 nm pour la fraction B, à 546 et 382 nm pour le produit C et à 540 et 390 nm pour le produit D. La fig. 34 représente le diagramme d'évaluation des neutres, obtenu à partir d'un mélange préparé à pH 8 en admettant pour toutes les particules un coefficient d'extinction identique au premier maximum du spectre. Il apparaît bien que la bande des neutres contient en tout cas deux produits, mais il n'est pas exclu qu'un troisième soit présent.

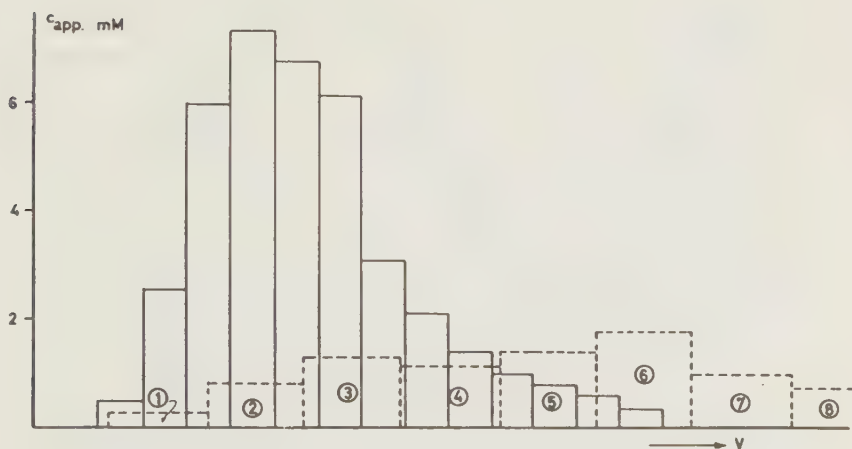


Fig. 34. Séparation des neutres sur Dowex 50 (—) et sur Sephadex G10 (---). Les Nos 1 à 8 renvoient aux spectres fig. 35. Conc. apparentes: voir texte.

Dans l'intention de séparer mieux les produits neutres, nous avons réuni les neutres obtenus d'un mélange à pH 8 et nous les avons passés à pH 1,8 sur une colonne de Sephadex G-10 (h 1,35 m, $\varnothing$ env. 40 mm). La quantité introduite était de l'ordre de 0,16 mmol de complexe. La séparation n'est guère meilleure que sur échangeur d'ions, comme le montre le graphe d'élution (fig.34). Néanmoins, les spectres reproduits dans la fig.35 se partagent clairement deux groupes : les fractions 1 à 3 dont le premier

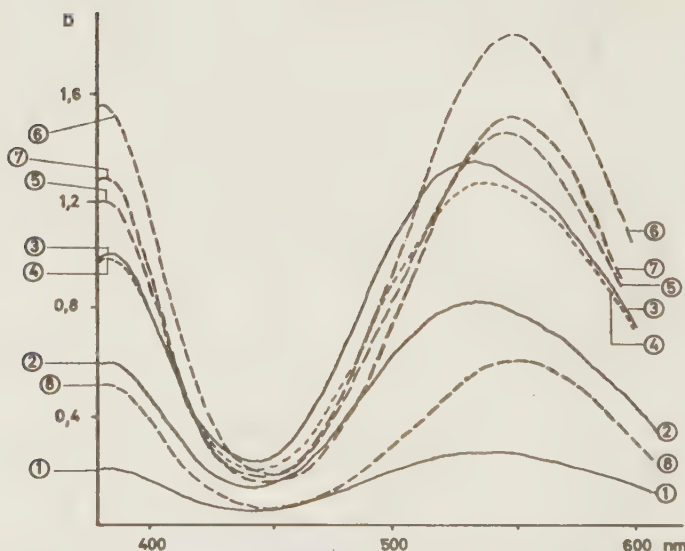


Fig. 35. Spectres des fractions neutres sur Sephadex G10 (diagramme d'élution fig. 34)

maximum se situe vers 532-535 nm et pour lesquelles le rapport des extinctions aux maxima est de l'ordre de 1,3-1,5 et les fractions 5-8 avec $\lambda_{\text{max}} \sim 550$ nm et un rapport de 1,18 environ. La fraction 4 est clairement

intermédiaire entre ces deux groupes. En examinant plus attentivement ces spectres, on remarque un glissement hypsochrome du premier max. en allant de la première à la troisième fraction, ainsi qu'une forte augmentation du rapport des extinctions. Ce comportement suggère la présence d'une troisième composante neutre, dont le spectre est plus voisin du deuxième groupe que du premier, mais la substance en question est éluee tout en tête de la chromatographie. On remarque également que l'ordre d'élution de A et de B est inversé par rapport à l'échangeur de cations, B étant donc constitué d'un mélange d'au moins deux composantes.

L'intervalle de temps séparant l'isolement des neutres sur échangeur de cations et la prise des spectres après passage sur Sephadex avoisine 40 h, les solutions ayant été conservées à température ambiante. En outre, le rapport des extinctions aux maxima est très élevé pour la fraction B. Ces constatations montrent clairement que cette fraction ne peut pas être identifiée à $[\text{Co}(\text{HETA})]$, dont la période en milieu acide serait d'env. 0,5 h. La grande stabilité de cette fraction est encore mieux soulignée par les spectres de la fig.36, où sont groupées les mesures réalisées à la sortie de la colonne, après 4 jours à température ambiante et après 2 h à 60°C.

Ayant constaté que la décomposition alcaline affecte plus fortement l'hydroxycomplexe que le complexe dans lequel le groupe éthoxy est chélaté, nous avons, dans un essai préliminaire, équilibré un échantillon de $[\text{Co}(\text{HETA})_{\text{aq}}]$ à 35°C à pH 7 pendant 28 h, puis à pH 9 pendant 20 h. La solution a été passée sur une colonne de Dowex 50 (forme H^+) et les complexes neutres, lavés à l'eau et concentrés ont été précipités par addition d'acétone. En titrant le solide obtenu par NaOH, on obtient un poids moléculaire apparent de 371, soit très proche de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$ (370), mais la courbe de titrage montre deux domaines tampon inégaux, dans un rapport 1:1,35. Le premier produit a un

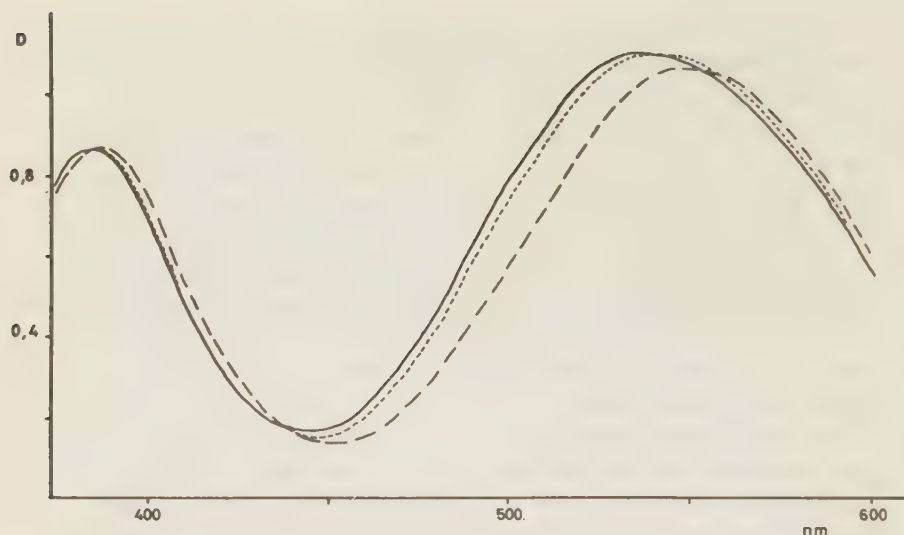


Fig. 36. Spectres de la fraction 3 (Sephadex)

—— à la sortie de la colonne
 après 4 jours à temp. amb.
 --- après 2 h à 60 °C

pK voisin de 4, calculé d'après le pH de la solution, alors que le second, dont le pK est d'env. 8,0, peut être assimilé à $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$. Si l'on se reporte au chap. 4.3 et en admettant une énergie d'activation voisine de 30 kcal/mol pour la mutarotation, on trouverait ici env. 30% de produit inversé ($k_{\text{IR}} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 48 h) par rapport à la concentration de base conjuguée présente en milieu alcalin, soit pratiquement la concentration totale à pH 9. En guise d'approximation, nous avons admis que l'accélération observée en fonction du pH (tableau 4.3.1) compense le fait que la solution est restée tout d'abord 28 h à pH 7, où la conversion en $[\text{Co}(\text{OETA})]^-$ est de toute manière incomplète et avoisine 80% du produit engagé. Le spectre de la solution présente deux maxima, à 545 et 384 nm, le rapport des extinctions étant de 1,32. En déduisant la contribution de 58% $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$, on obtient le spectre approximatif de l'acide inversé : $\epsilon_{539} \approx 290$, $\epsilon_{380} \approx 180$, rapport 1,55.

Cette procédure, bien que peu précise, confirme clairement les observations faites sur les fractions neutres de la chromatographie.

On peut donc conclure de ce qui précède que la stabilisation de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ en milieu neutre ou alcalin produit au moins 6 substances, dont trois sont partiellement déchélatées et peuvent être protonées pour donner des complexes cationiques. Une de ces substances est présente en quantités infimes et n'a pas pu être caractérisée. L'abondance de ces particules polyanioniques croît quand le pH de travail est augmenté. Les trois autres substances sont des bases conjuguées de produits neutres; la première à être éluee sur Sephadex, dont la présence n'est attestée que par un glissement et une déformation du spectre, pourrait être un produit neutre en elle-même. La quantité de base consommée dans la réaction semble indiquer en revanche que les deux produits neutres principaux se forment par protonation dans la résine. Alors que la fraction A peut être assimilée à $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$, éventuellement $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$, la fraction B est différente de $[\text{Co}(\text{HETA})]$.

Dans le tableau 5.3, nous avons réuni les bilans en complexe engagé, obtenus par chauffage de toutes les fractions en éprouvettes fermées à 60°C pendant 2 h, dans l'hypothèse que les extinctions limites à 546 nm sont les mêmes que celle de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$. Cette procédure n'est pas pleinement satisfaisante pour deux raisons :

- 1) les spectres n'atteignent pas encore les valeurs limites de 1,19 pour le rapport des extinctions aux maxima;
- 2) une hydrolyse acide des complexes présents pourrait perturber la mesure, en donnant des produits dont les coefficients d'extinction diffèrent de ceux de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ [67].

Nous mentionnons cependant ces résultats pour leur valeur indicatrice du degré de décomposition du complexe, le

Tableau 5.3 Bilan des produits obtenus

Pourcentage des différentes fractions (par spectrophotométrie) par rapport au total et pourcentage du total des produits retrouvés par rapport au complexe engagé

No	pH	% du mélange final			Bilan sur compl.engagé %
		Neutres	Prod.C	Prod.D	
1	7	93	4	2	92
1a	7	93	5	2	87
2	8	85	10	6	81
2a	8	84	11	6	72
3	9	67	20	12	60
3a	9	66	20	13	71

défaut par rapport au complexe engagé pouvant être assimilé en première approximation à la quantité de complexe détruit au cours de la mesure. Il est intéressant de noter en outre que la présence de Co^{2+} dans le précipité obtenu à pH 9 indique une oxydation du ligand par Co^{III} . Cette oxydation pourrait être rapprochée de celles qu'ont révélé des études sur les complexes de cobalt(III) avec l'hydroxy-2-éthyl-éthylènediamine [97][98].

Ces bilans montrent clairement l'augmentation de décomposition du complexe de pH 7 à pH 9, bien que les chiffres obtenus soient très dispersés. En outre, on observe une augmentation nette des produits cationiques avec le pH de travail. Le produit C est toujours env. 2 fois plus abondant que le produit D (sous réserve d'une très grande différence des coefficients d'extinction et d'une grande inertie de l'un ou l'autre produit). L'augmentation des complexes cationiques représente un facteur env. 2 par unité pH. Elle est donc voisine de l'augmentation du taux de décomposition.

6. DISCUSSION DES RESULTATS

=====

6.1. Hydrolyse spontanée des halogénocomplexes

Les hydrolyses de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$, $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$ subissent toutes une légère accélération lorsque la force ionique augmente. Les sels de calcium paraissent s'hydrolyser un peu plus rapidement que les sels de potassium. Un effet analogue a été observé dans le cas de $[\text{Co}(\text{PDTA})\text{X}]^{2-}$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) [61]. MORRIS & BUSCH ont discuté un effet semblable obtenu par addition de Sr^{2+} dans l'hydrolyse de $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{X}]^{2-}$ [73]. La catalyse de cette réaction par un grand nombre d'ions métalliques a été étudiée par HIGGINSON & COLL. [99][100].

Dans le domaine $2 \leq \text{pH} \leq 5$, les vitesses d'hydrolyse sont pratiquement indépendantes du pH. A $\text{pH} \geq 6$, les vitesses observées sont en revanche beaucoup plus élevées et les spectres finals sont abaissés dans tout le domaine visible. La densité optique vers 500-530 nm peut même passer par un maximum. Les produits de la réaction ne sont donc plus quantitativement les aquo et hydroxycomplexes attendus, le pK_a des aquocomplexes étant d'env. 8 à température ambiante. La décomposition de $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$ a été sommairement examinée à $\text{pH} \sim 6$ et $\text{pH} \sim 7$ à 60°C , par spectrophotométrie et par polarimétrie. La réaction paraît être du premier ordre en OH^- et en complexe total, soit du premier ordre en hydroxycomplexe. Une décomposition analogue, quoique plus lente, a pu être constatée dans la phase finale de l'évolution de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ en milieu neutre ou faiblement acide. Ces observations admettent deux explications, soit que l'hydrolyse proprement dite soit catalysée par OH^- , soit que la décomposition affecte directement le chlorocomplexe. L'abaissement massif et relativement rapide de la densité optique au

cours de l'hydrolyse, comparativement aux valeurs obtenues lors de mesures à pH inférieur, nous conduit à penser que le second effet est prédominant. La décomposition des aquo- et hydroxycomplexes a déjà été observée à plusieurs reprises dans des complexes de cobalt(III) [69][101] ou de chrome(III) [80] à des pH relativement élevés (≥ 9). Il paraît établi qu'elle procède par déchélation primaire d'un bras carboxylate. L'obtention de complexes cationiques acides par acidification d'échantillons de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ maintenus à $\text{pH} \geq 7$ confirme cette interprétation.

Les hydrolyses de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$ et $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$ mesurées par spectrophotométrie ou par polarimétrie sont du premier ordre en complexe, les deux méthodes donnant les mêmes constantes de vitesse. Il en résulte qu'en milieu suffisamment acide, les produits d'hydrolyse sont de configuration absolue stable. Comme les hydrolyses de ce type se déroulent par un mécanisme dissociatif [73][102] et, dans le cas de $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{X}]^{2-} (\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-)$, sans changement de configuration absolue [64][103], on peut admettre que les aquocomplexes avec EN3A et META auront la même configuration absolue que les chlorocomplexes. Cette conclusion est soutenue par le fait que l'hydrolyse catalysée par Hg^{2+} en milieu acide produit directement un aquocomplexe dont les propriétés spectroscopiques et polarimétriques sont identiques à celles du produit de l'hydrolyse spontanée. L'existence d'isomères géométriques réagissant à des vitesses différentes n'a pu être établie ni avec EN3A, ni avec META.

Le comportement cinétique des halogénocomplexes $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$ dans l'hydrolyse spontanée s'écarte appréciablement de la loi de premier ordre au cours de la réaction. Les aberrations finales du spectre observées avec le bromocomplexe et suggérées par l'analyse des mesures avec le chlorocomplexe pourraient être expliquées par la présence, dans le complexe de départ, d'une faible proportion de complexe incomplètement chélaté. Pour le chlorocomplexe, les produits de synthèse par anation ont été

séparés par fixation sur échangeur d'anions fortement basique (Dowex 1, forme Cl^-). Une seule des bandes éluées par CaCl_2 ou KCl a été recueillie, mais cette procédure ne suffit pas nécessairement à garantir l'homogénéité du produit isolé. Dans la synthèse du bromocomplexe, on obtient sous certaines conditions un produit dont le spectre visible ne présente pas l'épaule caractéristique du bromocomplexe normal vers 400 nm et dont le coefficient d'extinction au maximum (600 nm) est abaissé de 225 à $180 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Le spectre IR de ce produit montre en outre deux bandes supplémentaires à 1725 et 1215 cm^{-1} , pouvant être attribuées au groupe $-\text{COOH}$ [104][105]. L'analyse élémentaire, la courbe de titrage alcalimétrique et l'étude qualitative des produits d'hydrolyse conduisent à une formulation $[\text{Co}(\text{H-HEtA})\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, où le ligand principal est quinquédenté et coordonne par le groupe alcool et par deux groupes carboxylate seulement, le troisième restant libre et protoné en milieu fortement acide.

Dans d'hydrolyse spontanée de $[\text{Co}(\text{HEtA})\text{X}]^-$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$), une assistance anchimérique est moins improbable que dans $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{X}]^{2-}$ [99], la répulsion des charges négatives étant absente avec HETA. MORRIS & BUSCH [73] ont examiné cette possibilité, mais l'ont écartée en raison de la valeur trop faible du facteur indépendant de la température, comparé aux valeurs trouvées pour les complexes de EDTA. Compte tenu du facteur séparant les constantes de vitesse obtenues par ces auteurs et par DYKE & HIGGINSON [67] pour $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Cl}]^{2-}$, ainsi que dans le présent travail pour $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$, on note (tableau 6.1) que l'entropie d'activation est assez semblable pour $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$ et pour $[\text{Co}(\text{HETA})\text{X}]^-$, éventuellement un peu moins négative pour ce dernier, ce qui n'est pas compatible avec une participation anchimérique du groupe alcool dans l'état de transition, mais tend à confirmer la formation directe de l'aquocomplexe dans l'hydrolyse spontanée.

Tableau 6.1 Paramètres d'activation des hydrolyses spontanées

Halogénocomplexe	E_a kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/K mol	Réf.
$[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$	25 $\pm$ 2	- 3	[73]
$[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$	23 $\pm$ 2	-12	
$[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$	(23) 21,4	(- 9) -16*	
$[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$	23,8 $\pm$ 0,2 21,2	- 6 -14*	

* calculé d'après les résultats de la référence

Les entropies d'activation des hydrolyses de $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$ sont sensiblement plus négatives que celle de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$. Cette différence peut être interprétée comme une augmentation de la rigidité de l'état de transition quand l'azote porteur d'un seul bras acétate est en outre porteur d'un substituant. La racémisation relativement rapide de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$ confirme l'augmentation de flexibilité permise par l'azote secondaire du ligand. Inversement, les énergies d'activation semblent plus basses pour les complexes de ligands N-substitués que pour ceux de EN3A. L'accélération correspondante peut être rapprochée de celle que SWAMINATHAN & BUSCH [61] ont observée dans la chélation du dernier bras carboxylate de $[\text{Co}(\text{PDTA})\text{X}]^-$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) et des aquocomplexes neutres ou anioniques, $[\text{Co}(\text{HPDTA})\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Co}(\text{PDTA})\text{H}_2\text{O}]^-$, en comparaison des complexes de EDTA. Ces auteurs interprètent l'abaissement de l'énergie d'activation comme un effet de l'encombrement produit par le groupe méthyle du cycle propylènediamine. Il semble plausible d'attribuer une influence semblable au substituant porté par l'azote dans META ou HETA.

6.2. Hydrolyse catalysée de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$

Les réactions de l'aquocomplexe décrites au chap.4.3 illustrent l'inaptitude de la méthode polarimétrique dans l'étude de l'hydrolyse spontanée. Comme nous l'avons mentionné, la catalyse de cette réaction par Hg^{2+} ou Ag^+ donne un produit intermédiaire qui évolue à une vitesse mesurable vers le système d'équilibre $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ en milieu acide. Le spectre de l'intermédiaire (fig.11) et le très rapide changement de couleur du vert au pourpre montrent que l'halogénure est arraché au complexe en quelques secondes au plus à température ambiante. La vitesse de la réaction intermédiaire $\longrightarrow [\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ est voisine de la vitesse de mise en équilibre du mélange $[\text{Co}(\text{HETA})]/[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$ [69]. Le pK_a de l'intermédiaire est en outre proche de celui de $[\text{Co}(\text{HETA})]$. Comme l'atteste l'examen polarimétrique des complexes dédoublés, ni la catalyse par Hg^{2+} , ni la réaction subséquente de l'intermédiaire n'entraînent de changement de la configuration absolue des complexes (chap.4.3, fig.21-23). Il en va de même pour l'hydrolyse spontanée et pour la première réaction observée en milieu neutre avec $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ (fig.20 et 24-26).

Pour les mesures Nos 9-12 du chap.4.7 (schéma p.12), un échantillon de bromocomplexe est soumis à la catalyse mercurique en milieu fortement acide (a), stabilisé (b), puis porté à pH 6,7-7 et "stabilisé" à nouveau et, enfin, réacidifié (c) et stabilisé en un système final (d). Il est en principe possible de calculer les rotations spécifiques de $[\text{Co}(\text{HETA})] = \text{HA}$, $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}] = \text{HB}$ et de l'intermédiaire = HX , à une longueur d'onde donnée. En raison de l'inversion survenant en milieu neutre, les rotations observées au stade (d) ne correspondent plus à celles que donne la mesure au stade (b). Deux hypothèses de travail

viennent alors en considération :

- I. L'acide conjugué du produit inversé ne subit pas de changement de pouvoir rotatoire dans la réaction $c \longrightarrow d$.
- II. L'intermédiaire est assimilé à $[Co(HEtA)]$ et le changement de pouvoir rotatoire du produit inversé doit être algébriquement opposé à celui de la transformation $HA \longrightarrow HB$, si HA et le produit inversé acide sont de structures comparables.

Les rotations observées dans chaque stade j de l'opération peuvent être exprimées par les fractions molaires x_i^j de la particule i et par le produit de la rotation molaire de cette particule par la concentration totale en complexe, supposée invariable : $[m]_i = [\Phi]_i \cdot c_0$:

Stade	Rotation
(a) intermédiaire, initial	$m_a = [m]_{HX}$
(b) équilibre acide	$m_b = x_{HA}^b [m]_{HA} + x_{HB}^b [m]_{HB}$
(c) acidifié après "stabilisation" en milieu neutre, initial	$m_c = (x_{HA}^c [m]_{HA} + x_{HB}^c [m]_{HB})(1-\epsilon) + \epsilon [m]_\epsilon$
(d) équilibre acide final	$m_d = (x_{HA}^d [m]_{HA} + x_{HB}^d [m]_{HB})(1-\epsilon) + \epsilon [m]_\epsilon^*$

Dans ce système d'équations, ϵ désigne la fraction molaire du produit inversé, supposée invariable pendant la réaction $c \longrightarrow d$. Si l'on examine les courbes $\alpha = f(t)$ à pH 7 dans la mesure No 9 (fig.22), on observe en comparaison de la fig.20 qu'après 8 h à 40°C ϵ doit être très faible et probablement inférieur à 0,02. Il est donc licite d'admettre $(1-\epsilon) \approx 1$, d'où $x_i^b \approx x_i^d$ comme les conditions d'équilibre sont les mêmes dans les deux milieux. On obtient ainsi la contribution du produit inversé au pouvoir rotatoire dans la phase d :

$$\epsilon [m]_\epsilon^* = m_d - m_b$$

Les fractions molaires x_i^j peuvent être tirées des constantes d'équilibre déjà définies K_{HA} , K_{HB} , K_A^* et K_{HA}^* (p.131).

On obtient ainsi, pour la mesure No 9 du tableau 4.3.2, avec les constantes interpolées des valeurs de [69] pour 40°C :

$$x_{HA}^b = 0,076 \quad x_{HB}^b = 0,924 \quad x_{HA}^c = 0,81 \quad x_{HB}^c = 0,19$$

Les rotations m_a et m_c sont obtenues par extrapolation à $t=0$ de $m_a(t)$ et $m_c(t)$.

On peut dès lors exécuter le calcul des rotations molaires $[\Phi]_i$ (en $\frac{\text{deg} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$) selon les deux hypothèses énoncées précédemment (mesure No 9, concentration déterminée par spectrophotométrie sur la solution au stade b).

Hypothèse I $[m]_{\epsilon} = [m]_{\epsilon}^*$

En tirant $[m]_{HB}$ de m_b et en substituant dans m_c , on trouve avec $x_{HA}^j = 1 - x_{HB}^j$ ($\epsilon \ll 1$)

$$[m]_{HA} = \frac{x_{HB}^b (m_c - m_d)}{x_{HB}^b - x_{HB}^c} \quad [m]_{HB} = \frac{m_b - [m]_{HA}}{x_{HB}^b} + [m]_{HA}$$

Tableau 6.2.1 Rotations molaires, hypothèse I

i=	particule	578 nm	546 nm	436 nm	365 nm
HX	intermédiaire	+ 1940	+ 3370	- 980	- 100
HA	[Co(HETA)]	+ 1900	+ 2600	- 1100	- 700
HB	[Co(HETA)H ₂ O]	+ 1890	- 210	- 2200	- 3100

Valeurs de $[\Phi]_{HA}$ à $\pm 50 \text{ deg} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, étant donné l'imprécision du calcul concernant cette particule.

Les rotations de l'intermédiaire sont donc relativement proches de celles de HA. Les différences observées se retrouvent pourtant, qualitativement du moins, dans les autres mesures. A 436 et 365 nm, $[\Phi]_{HX}$ est toujours inférieur à $[\Phi]_{HA}$ en valeur absolue, l'inverse étant observé à 546 nm.

Néanmoins, les deux particules ont assurément la même configuration absolue. La similitude des pK indique en outre une structure très voisine et suggère fortement que le groupe alcool est chélaté dans HX.

Tableau 6.2.2 Rotations molaires, hypothèse II: $HX = HA$

i=	particule	578 nm	546 nm	436 nm	365 nm
HA	[Co(HETA)]	+ 1940	+ 3370	- 980	- 100
HB	[Co(HETA)H ₂ O]	+ 1890	- 280	- 2210	- 3160

On peut affiner le calcul en introduisant $0 < \epsilon \leq 0,04$ sans que le sens algébrique de l'évolution du terme $\epsilon[m]_{\epsilon} \rightarrow \epsilon[m]_{\epsilon}^*$ dans m_c et m_d en soit affecté. On observe effectivement le changement attendu, soit qualitativement :

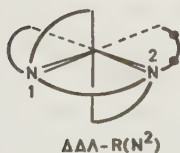
$\lambda(\text{nm})$	$[m]_{\epsilon} \xrightarrow{\quad} [m]_{\epsilon}^*$	$[m]_{HA} \xrightarrow{\quad} [m]_{HB}$
578	ou moins nég.	ou moins pos.
546	moins négatif	moins positif
436	plus positif	plus négatif
365	plus positif	plus négatif

Notons enfin que la valeur de m_a à 365 nm est anormalement basse, les autres mesures donnant toutes une rotation env. 5-6 fois plus négative. Les discrédances quantitatives entre rotations molaires obtenues à partir de différentes mesures peuvent être dues notamment à des différences de pureté optique de l'échantillon ou à la durée et aux conditions du traitement en milieu neutre.

Du point de vue phénoménologique, l'une et l'autre hypothèse admettent que l'intermédiaire contient le groupe alcool chélaté. Alors que la formation spontanée de $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ en milieu acide est régie par un mécanisme dissociatif [73][96], il n'est pas clairement établi que l'aquocomplexe se forme

ou non comme intermédiaire. En revanche, la catalyse mercurique produit un complexe d'association fugitif $[\text{Co}(\text{HEDTA})\text{ClHg}]^+$, dont la constante d'association vaut env. 120 l/mol à température ambiante. Cette constante n'est pas affectée sensiblement par la protonation du bras carboxylate non coordonné, de sorte qu'il est permis de considérer que Hg^{2+} est associé principalement au chlorure. Le complexe ainsi formé se décompose 30 fois plus lentement que sa base conjuguée $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{HgCl}]$, ce qui indique une forte participation anchimérique du groupe carboxylate libre. L'aquocomplexe ne contribue pas pour plus de 2% au déroulement de cette décomposition, qui peut ainsi être considérée comme $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$.

Bien que le groupe β -hydroxyéthylamino constitue un groupe médiocrement chélatant pour Co^{III} en solution aqueuse, un certain nombre de complexes de ce type sont connus [26] [106][107][108]. Le pK_{a} du groupe alcool coordonné s'abaisse à 5,2 - 5,4 environ, donc à env. 3 unités en dessous du pK_{a} de la molécule d'eau dans $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$ et ses congénères N-substitués. La participation anchimérique du groupe éthanolamine à un certain nombre de réactions [109] [110][111] permet d'envisager une telle contribution à l'expulsion de HgBr^+ . Cette proposition est appuyée par l'hydrolyse catalysée des chlorocomplexes avec EN3A et META, dont le produit est immédiatement l'aquocomplexe stable, l'expulsion de l'halogénure étant en outre considérablement plus lente avec META. Il est en outre très improbable qu'un groupe carboxylate soit déchélaté dans l'intermédiaire, au profit du groupe alcool. L'intermédiaire serait donc sexdenté et deux structures peuvent lui être assignées :



VII eq



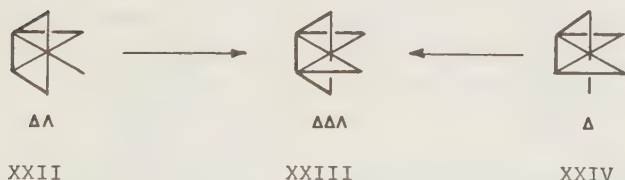
VIII pol

La structure VII correspond à $[\text{Co}(\text{HETA})]$ au sens de TANNER & HIGGINSON [69] et dérive de l'halogénocomplexe cis-eq (IV). La structure VIII dérive de l'halogénocomplexe cis-pol (V), tandis que l'halogénocomplexe trans-eq (VI) ne permet pas la chélation immédiate par le groupe alcool. En ce sens, la formation rapide d'un intermédiaire du pK aussi bas devrait exclure l'isomère VI de la composition du bromocomplexe initial. Les différences de pouvoir rotatoire constatées entre l'intermédiaire et $[\text{Co}(\text{HETA})]$ dans l'hypothèse I font conclure à la structure VIII pour l'intermédiaire ou à un mélange des structures VII et VIII. Si un tel mélange était effectivement présent, il faudrait que les deux isomères réagissent à la même vitesse. Comme la réaction ne procède pas par inversion de la configuration absolue, un twist du type RAY & DUTT ou SPRINGER & SIEVERS [112] est exclu. Le mécanisme de la réaction VIII $\longrightarrow [\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ sans changement de chiralité brute du complexe doit comprendre une inversion de la configuration absolue de l'azote porteur du groupe β -hydroxyéthyle (N^2). On peut donc distinguer 4 processus distincts dans cette réaction :

- 1) déchélation du reste acétate sur N^2
- 2) déchélation du groupe β -hydroxyéthyle
- 3) rupture de la liaison $\text{Co}-\text{N}^2$
- 4) inversion de la configuration de N^2 non coordonné

Les processus 1-3 sont accompagnés de la réaction élémentaire inverse, reformant la liaison Co - atome donneur. La vitesse apparente de la réaction sera déterminée par le plus lent des quatre processus élémentaires. On peut attendre des deux premiers processus des vitesses apparentes très proches en milieu fortement acide [67][69], si le cycle β -hydroxyéthylamino en position méridienne a la même réactivité vis-à-vis de l'ouverture qu'en position équatoriale. En effet, la déchélation d'un cycle de type G [38] dans $[\text{Co}(\text{EDTA})]$ en milieu fortement acide se déroule à une vitesse apparente semblable à la vitesse d'accession à l'équilibre de $[\text{Co}(\text{HETA})]/[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$, donc à la vitesse observée de la mise en équilibre de l'intermédiaire (k_{IV} , tableau 4.3.2).

Si la déchélation du cycle glycinate est la plus lente des trois réactions élémentaires, on peut admettre que le bromocomplexe doit être principalement cis-polaire, car un mélange d'isomères donnerait un graphe cinétique de premier ordre incurvé. En revanche, si la déchélation du cycle alcool est la plus lente et que les deux intermédiaires réagissent à la même vitesse, il n'est pas possible de conclure quantitativement sur la composition isomérique du bromocomplexe. Du point de vue des configurations, les deux structures de chélation VII et VIII dérivent de bromocomplexes ayant une chiralité nette nulle ou semblable à celle de l'intermédiaire sexdenté [4]. DOUGLAS & COLL. [68][70] ont déterminé sur la base des spectres CD les configurations absolues de complexes de diaminotricarboxylates en les rapportant à $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Cl}]^- / [\text{Co}(\text{EDTA})]$, la formation du complexe sexdenté conservant la configuration absolue du fragment quinquédenté du ligand dans le chlorocomplexe. Il est donc licite d'attribuer à la structure XXII la même configuration absolue qu'à XXIII et XXIV :



Il n'en reste pas moins que le 3^e processus élémentaire exigé par l'hypothèse I (rupture de la liaison $\text{Co}-\text{N}^2$) peut difficilement être admis comme rapide dans les conditions expérimentales. L'échange des positions des cycles G et R portés par un même azote dans $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ ("acétate scrambling") se déroule à parts égales par twist et par dissociation [113], suggérant que le mécanisme dissociatif représente une réaction relativement lente. Pour les

complexes de cobalt(III), la racémisation par twist est extrêmement lente à des températures modérées [114]. En outre, il est connu que la liaison Co-N a une très longue durée de vie [115]. Bien que le cycle β -hydroxyéthyl-amino soit moins tendu stériquement que le cycle glycinate G, l'échange des positions entre eux constitue un "scrambling" du même type que pour les complexes de EDTA. La différence de stabilité offerte par la flexibilité du cycle alcool ne devrait pas affecter la cinétique de la rupture de liaison Co-N². En conclusion, il paraît donc hautement improbable que la vitesse de réaction de l'intermédiaire catalytique soit déterminée par la déchélation des cycles acétate ou alcool. En ce sens, l'hypothèse I et l'intermédiaire VIII qui lui est associé sont peu soutenables, quoiqu'une étude plus détaillée soit nécessaire avant de conclure définitivement à l'exclusion de cet intermédiaire. L'hypothèse restante (II) associe la structure VII à l'intermédiaire et l'antipode de la structure VIII à l'acide conjugué du produit inversé. La déchélation du groupe alcool de ce dernier donne un antipode de la structure XXIV. Le sens algébrique de variation du dernier terme dans l'expression de m_c et m_d est cohérent avec la relative stabilité configurationnelle de XXIV, observation confirmée par spectroscopie (cf. p.141 et fig.36).

6.3. Stereochimie des aquocomplexes

6.3.1. Configurations absolues

L'hydrolyse des halogénocomplexes procède avec rétention de la configuration absolue [64]. VAN SAUN & DOUGLAS [70] ont attribué des configurations absolues à une série de complexes $[\text{Co}(\text{META})\text{X}]^-$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{X}]^-$ par comparaison des spectres CD avec celui de $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{X}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-$),

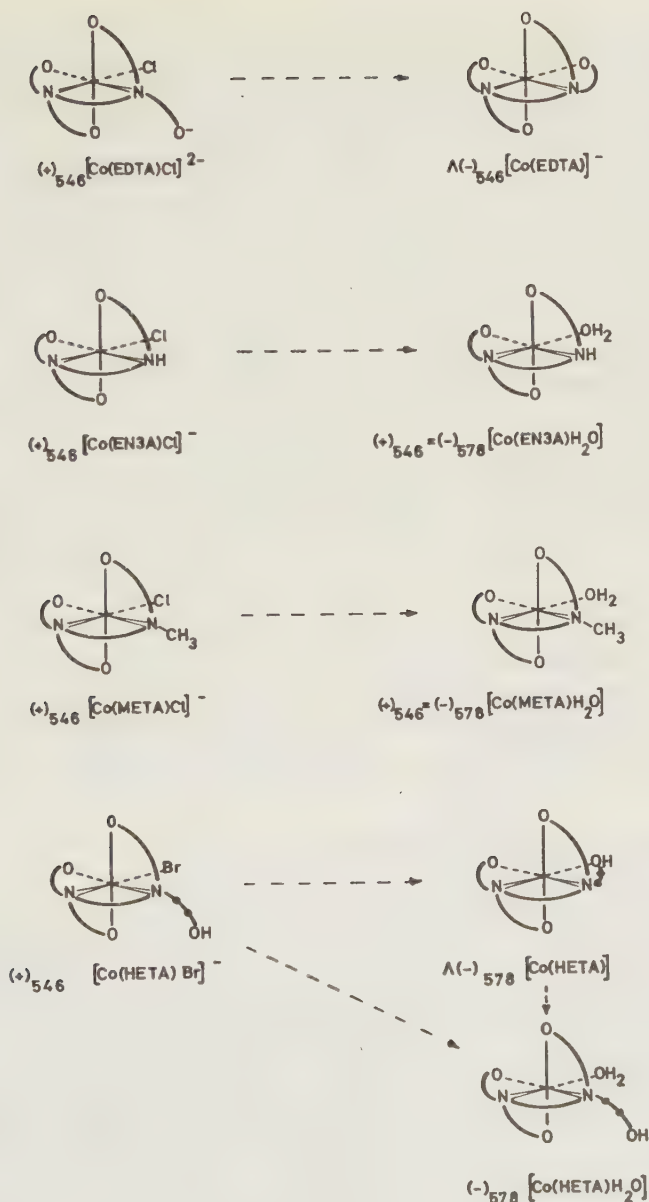


Fig. 37. Configurations absolues des complexes (proposition)

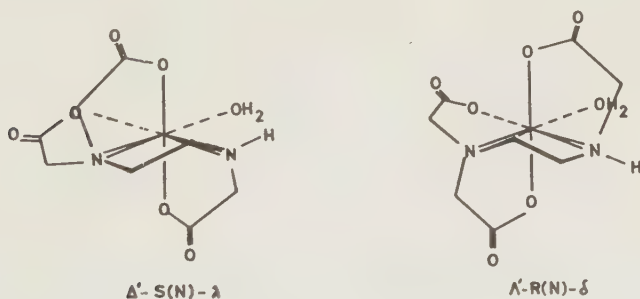
qui peut être rattaché à $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ de configuration absolue connue. Les complexes analogues $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{X}]^-$ partiellement dédoublés présentent des spectres CD très semblables [71]. Il doit donc être licite d'attribuer aux aquocomplexes les configurations absolues représentées schématiquement dans la fig.37. Le pouvoir rotatoire de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$ étant faible à 546 nm, il nous paraît judicieux de donner le signe de la rotation à 578 nm pour $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$. Nous désignerons par Λ' les configurations absolues des complexes quinquédentés apparentés à $(+)\text{}_{546}[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Cl}]^-$. Notons qu'un éventuel élément de corrélation est fourni par le fait que les trois derniers halogénocomplexes indiqués forment le diastéréomère le moins soluble avec $(+)\text{}_{\text{D}}[\text{Co}(\text{en})_2\text{OX}]^+$. Or il est permis de supposer que ces diastéréomères seront isomorphes, du moins avec EN3A et META [116]. MARICONDI & MARICONDI [51], à l'inverse de ce que suggèrent BLACKMER & COLL. [71], attribuent cependant au nitrocomplexe avec EN3A une configuration absolue opposée à celle des complexes de ligands N-substitués (META, EDTA, HETA, N-benzyl-EN3A) ayant le même signe de rotation à 546 nm. Les spectres CD sont également inversés dans pratiquement tout le domaine visible.

6.3.2 Racémisation de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$

En milieu neutre ou faiblement acide, les trois complexes $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ se comportent de manière foncièrement différente. Alors que $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$ subit une décomposition lente entraînant la perte simultanée du pouvoir rotatoire, $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ possède un groupe chélatant potentiel qui doit intervenir dans la mutarotation subie par le complexe. Dans les deux cas, le substituant porté par l'azote dicte la rigidité configurationnelle du complexe quinquédenté.

Cette rigidité est absente dans $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$, dont le ligand principal porte un hydrogène ionisable sur l'azote

et qui subit une racémisation pouvant être rapprochée de celles de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{sar}]^{2+}$ ou $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Meen})]^{3+}$, étudiées par SARGESON & COLL. [53][54]. Deux facteurs différencient pourtant $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$ de ces systèmes de comparaison. D'une part, le complexe est neutre et ne se prête plus à la formation de paires d'ions, en particulier avec le phosphate. D'autre part, le seul élément d'asymétrie contenu dans les complexes de SARGESON & COLL. est l'atome d'azote porteur d'un groupe méthyle (avec la conformation qui lui est associée pour le ligand bidenté), alors que dans notre cas le squelette de chélation tout entier est asymétrique. Néanmoins, étant donné la conformation gauche du cycle éthylènediamine, on constate que la configuration absolue de l'azote secondaire est liée de manière univoque à celle du complexe, de même que la conformation du cycle diamine :



La racémisation doit donc passer par un intermédiaire symétrique permettant l'inversion de la configuration absolue du complexe global. Les spectres d'absorption pratiquement inchangés suggèrent en outre que la réaction observée n'engendre pas un mélange d'isomères géométriques.

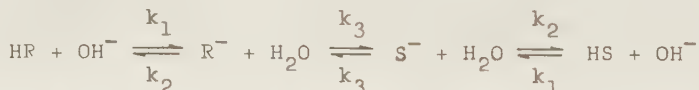
Du point de vue cinétique, la dépendance observée vis-à-vis du pH se résume à deux effets. D'une part, en milieu suffisamment acide, la vitesse observée dépend linéairement de $1/[\text{H}^+]$. D'autre part, en milieu neutre, on observe

un ralentissement par rapport à cette loi. Si l'on admet pour $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$ les mêmes pK que pour $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$ [69] aux différentes températures de travail, les pK à 25° étant très proches et voisins de 8,0 pour les deux complexes, on obtient à $\text{pH} > 6,5$ une proportion non négligeable d'hydroxycomplexe. Au cas où ce dernier ne racémiserait que beaucoup plus lentement, la vitesse observée en milieu neutre serait alors donnée par :

$$k_{\text{obs}}^* = k_{\text{calc}} \frac{[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}] + [\text{Co}(\text{EN3A})\text{OH}^-]}$$

où $k_{\text{calc}} = k_{\text{rac}}/[\text{OH}^-]$, vitesse attendue si le ralentissement alcalin était absent. Le rapport $k_{\text{calc}} / k_{\text{obs}}^*$ observé concorde relativement bien ($\pm 15\%$) avec le rapport calculé selon cette expression, compte tenu de l'approximation adoptée pour la constante de dissociation. Il est donc justifié de considérer que l'aquocomplexe racémise beaucoup plus rapidement que l'hydroxycomplexe.

La relation linéaire entre $\log k_{\text{obs}}$ et pH conduit à poser le schéma réactionnel suivant :



où HR, HS forment une paire d'aquocomplexes énantiomorphes. La paire correspondante R^- , S^- doit désigner les complexes dont l'azote secondaire est déprotoné. SARGESON & COLL. ont montré en effet que cette dissociation du proton est nécessaire pour permettre l'inversion de l'azote coordonné. La constante d'acidité de ce proton n'est pas connue avec précision, mais peut être estimée à $K_N \approx 10^{-14} - 10^{-15} \text{ mol/l}$ [53]. L'équilibre de dissociation initial étant rapide [117a], la réaction comprend un état stationnaire en R^- , S^- . La vitesse de racémisation proprement dite k_3 devient alors

$$k_3 = [\text{H}^+] k_{\text{obs}} / K_N$$

En posant $\log K_N = -14,5 \pm 0,5$, on trouve pour $\log k_3$:

T°C	40	50	60
$\log k_3 (\pm 0,5)$	4,1	4,9	5,6

Ces vitesses sont proches de celles que SARGESON & COLL. [54] ont obtenues pour la racémisation de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Meen})]^{3+}$ et légèrement plus faibles que pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{sar})]^{2+}$ [53].

L'énergie d'activation apparente doit être réduite de l'enthalpie de dissociation de l'eau pour donner l'énergie d'activation effective : $E_a(\text{eff.}) = 35,2 - 13,3 \approx 22 \text{ kcal/mol}$. Cette valeur est intermédiaire entre celles des racémisations de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Meen})]^{3+}$ (env. 24 kcal/mol) et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{sar})]^{2+}$ (env. 19 kcal/mol). L'entropie d'activation vaut $28 \pm 2 \text{ cal.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (à partir de k_3 à 40°C) et se rapproche nettement de celle qu'ont obtenue SARGESON & COLL. pour le complexe de Meen (30-31 u.e.), alors que pour le sarcosinatocomplexe, elle n'est que de 20-21 u.e. Du point de vue cinétique et énergétique, la comparaison avec ces deux complexes est donc justifiée. L'effet retardateur de la conformation du cycle diamine dans Meen se retrouve ici et peut être assimilé à un obstacle à la coplanarité de l'azote déprotoné dans l'état de transition. En revanche, la charge des complexes de SARGESON & COLL., comparée à la neutralité de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$, n'influence guère la vitesse de racémisation, si l'on excepte la formation assez spécifique de paires d'ions stabilisant la configuration des complexes cationiques [53].

La relative stabilité configurationnelle de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{OH}]^-$ pourrait s'expliquer en partie par le fait qu'une charge négative dans une position voisine de l'azote réactif contrarie la dissociation du proton. La répression d'une telle dissociation a été invoquée pour expliquer le ralentissement de l'hydrolyse basique de $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClOH}]^+$ en comparaison de $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClH}_2\text{O}]^{2+}$ [117b]. Il est plus vraisemblable pourtant de l'expliquer par la difficulté de

rupture d'une liaison $\text{Co}-\text{OH}^-$ comparée à $\text{Co}-\text{OH}_2$, qu'illustrent les vitesses d'isomérisation de $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})_2]^+$ (lent) et $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{OH})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ (rapide) [117c]. En ce sens, la racémisation de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$ peut être assimilée à un échange de H_2O de type $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$ avec le solvant et se distingue nettement alors de celles de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Meen})]^{3+}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{sar})]^{2+}$. Le mécanisme correspondant est représenté dans la fig.38. On constate que l'intermédiaire peut adopter deux types de structure proches de la bipyramide trigonale. Dans le premier, l'azote sp^3 est membre d'un cycle dont la conformation est assez favorable (enveloppe, méthylènes alternés). Dans l'autre configuration, l'azote sp^2 stabilisé par recouvrement de son orbitale p occupée et de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ inoccupée du cobalt(III) est en revanche assorti d'un cycle diamine planaire et probablement assez tendu. Il n'est pas certain que la stabilisation de l'état sp^2 de l'azote soit supérieure à la déstabilisation produite par cette conformation éclipsée du cycle diamine. On remarque, en comparaison de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{sar})]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Meen})]^{3+}$, que $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$ racémise à une vitesse intermédiaire, mais que l'entropie d'activation, relevant du changement de conformation, est proche de celle du second. L'énergie d'activation, pour sa part, est en gros à mi-chemin entre ces deux complexes. Ces éléments de comparaison autorisent l'hypothèse d'une stabilisation de l'azote sp^2 supérieure à l'effet de conformation du cycle diamine.

6.3.3 Stéreochimie du système $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$

Le ligand HETA peut former des complexes sexdentés ou quinquédentés, le groupe alcool étant faiblement coordinateur en milieu acide, alors que sa base conjuguée déplace aisément un ion hydroxyle en milieu neutre. Un seul squelette de chélation chiral est possible pour le ligand sexdenté (tableau 1, structure 5-2), qui admet deux isomères géométriques, eq.(VII) et pol(VIII). Trois structures de

chélation peuvent en principe être envisagées pour le complexe quinquédenté, correspondant chacune à un isomère géométrique du complexe avec un hétéroligand, cis-eq(IV,4-2), cis-pol(V,4-3) et trans-eq(VI,4-4), où cis et trans définissent respectivement les positions relatives des carboxylates du fragment iminodiacétate et eq et pol la position de l'hétéroligand (cf.note p.61). Les structures cis-eq et cis-pol sont intrinsèquement chirales. L'isomère trans-eq, pour sa part, est chiral en vertu de la configuration de N^2 et de la conformation du cycle diamine associée à cette configuration.

Tous ces complexes ne peuvent racémiser que par rupture de la liaison $Co-N^2$ et inversion de N^2 . Une telle rupture est très improbable en milieu faiblement acide ou neutre. En outre, les études de transfert du ligand et de décomposition de complexes avec EDTA montrent que les bras acétate sont plus fortement sujets à dissociation que l'azote [115][118][119]. Les mêmes observations s'appliquent à $[Co(META)H_2O]$, dont la perte de pouvoir rotatoire est lente et liée à une décomposition, plutôt qu'à une authentique racémisation. La formation de complexes $[Co(OETA)OH]^{2-}$ ou $[Co(HETA)(OH)_2]^{2-}$, dont les acides conjugués sont cationiques, est appréciablement plus rapide que la perte d'activité optique finale du complexe en milieu neutre. Ces complexes contiennent donc un bras acétate non coordonné, mais conservent leur dissymétrie, confirmant ainsi la fixité configurationnelle de N^2 dans tout le système. Nous nous bornerons donc, arbitrairement, à examiner les particules où N^2 a la configuration absolue R.

La comparaison avec META révèle un autre élément important, en plus de la chélation du groupe β -hydroxyéthyle. L'inversion constatée après cette chélation dans l'étude chiroptique des complexes de HETA exige la participation active de la fonction alcool ou de sa base conjuguée. On peut donc admettre deux hypothèses : 1) le complexe subit un changement de configuration absolue lorsque le bras alcool est coordonné; 2) un groupe acétate est déchélaté avant l'inversion, le groupe alcoolate restant coordonné. La seconde

de départ est quinquédenté et le produit d'arrivée est l'isomère trans (fig.40). Outre que le produit obtenu est défavorable en raison

- a) des tensions angulaires sur N^1 ,
- b) de la conformation proche de l'enveloppe du cycle diamine et, surtout,
- c) de l'encombrement très important produit par le reste $-CH_2CH_2OH$ dirigé vers l'un des pôles de l'octaèdre de coordination,

l'absence d'une réaction semblable dans le cas de META n'est pas explicable. MARICONDI & MARICONDI [62], tout en considérant que la conformation du cycle diamine resterait la même que dans l'isomère cis-eq, ont interprété l'absence d'isomère trans-eq pour des éthylènediaminetricéates N-substitués par l'interaction du groupe N-alkyl avec le ligand polaire voisin. La stabilité de leur isomère trans-eq- $[Co(PD3A)NO_2]^-$ repose sur le fait que le groupe méthyle restreint la flexibilité du cycle diamine. Dans $[Co(HEHA)OH]_{(2)}$, aucun effet favorable de ce type ne peut être espéré. Par conséquent, cette seconde forme de twist doit être rejetée.

Dans les conditions expérimentales, une catalyse basique de l'inversion avec extension de l'indice de coordination à 7 n'est pas exclue[114]. Dans un tel cas, pourtant, une dépendance du premier ordre en OH^- serait observée, que ne confirment apparemment pas les valeurs observées de k_{II} (tableau 4.3.1, p.126). Nous concluons donc que le schéma de la fig.38 correspond qualitativement à la stéréochimie du système.

Nous avons inclu dans ce schéma l'isomère cis-pol du bromocomplexe, dont la présence est suggérée par l'hydrolyse du produit non dédoublé. La conformation du cycle β -hydroxyéthylamino dans le produit inversé est la même que dans eq- $[Co(HEHA)]$, comme le montre l'examen d'un modèle à calottes des deux complexes. Dans la conformation opposée, en effet, une interaction répulsive affecte les hydrogènes axiaux des groupes méthylène voisins de N^1 et

de O(alcool). Les différences marquées entre les spectres CD (fig.25) supposés pour $\Lambda\text{-eq}[\text{Co}(\text{OETA})]^-$ et $\Delta\text{-pol}[\text{Co}(\text{OETA})]^-$ doivent découler de la différence des contributions conformationnelles et, dans une mesure probablement non négligeable, de la configuration absolue de N^2 . Le spectre CD de $\text{eq-}[\text{Co}(\text{OETA})]^-$ est peu différent de celui de $\text{cis-}[\text{Co}(\text{HETA})\text{OH}]^-$ (fig.24), montrant que le fragment EN3A conserve sa configuration géométrique et que le substituant alcool libre ne doit pas être fixé dans une conformation particulière. En outre, la formation du dernier cycle de chélation n'altère que modestement le pouvoir rotatoire du complexe, comme l'ont constaté DOUGLAS & COLL. [70] dans le cas des complexes sex- et quinquédentés de Co^{III} avec EDTA.

L'information disponible sur la partie du schéma réactionnel correspondant aux complexes inversés est beaucoup trop pauvre pour permettre une approche quantitative raisonnable. Le système est en soi relativement complexe et, sur le plan expérimental, perturbé par les décompositions finales. Du seul point de vue stéréochimique, le schéma de déchélation de la fig.41 illustre assez clairement la complexité des réactions pouvant affecter les produits étudiés. D'autre part, il met en évidence la probabilité assez faible d'une racémisation authentique. Ce schéma ne comprend ni les isomères quinquédentés de structure $\pi\text{-trans}(4-4)$, ni les isomères quadridentés de structure 3-1 dans lesquels les fragments iminodiacétate ou $\text{N-}\beta\text{-hydroxyéthylglycinate}$ sont coplanaires. De même, nous n'avons tenu aucun compte des isomérisations par twist qui, de toute manière, ne conduisent pas à une racémisation. Le tableau 6.3 restitue le procédé de construction de ce schéma à partir des données formelles du chap.1 et met en évidence la réduction du nombre d'isomères exigée par la fixité configurationnelle de N^2 coordiné. Un schéma analogue, quoique beaucoup plus simple, peut être établi pour META & EN3A (fig.42). Pour ce dernier ligand, il est clair que la racémisation alcaline est possible avec toutes les particules du schéma. La complexité du schéma pour HETA peut expliquer en partie la perte de

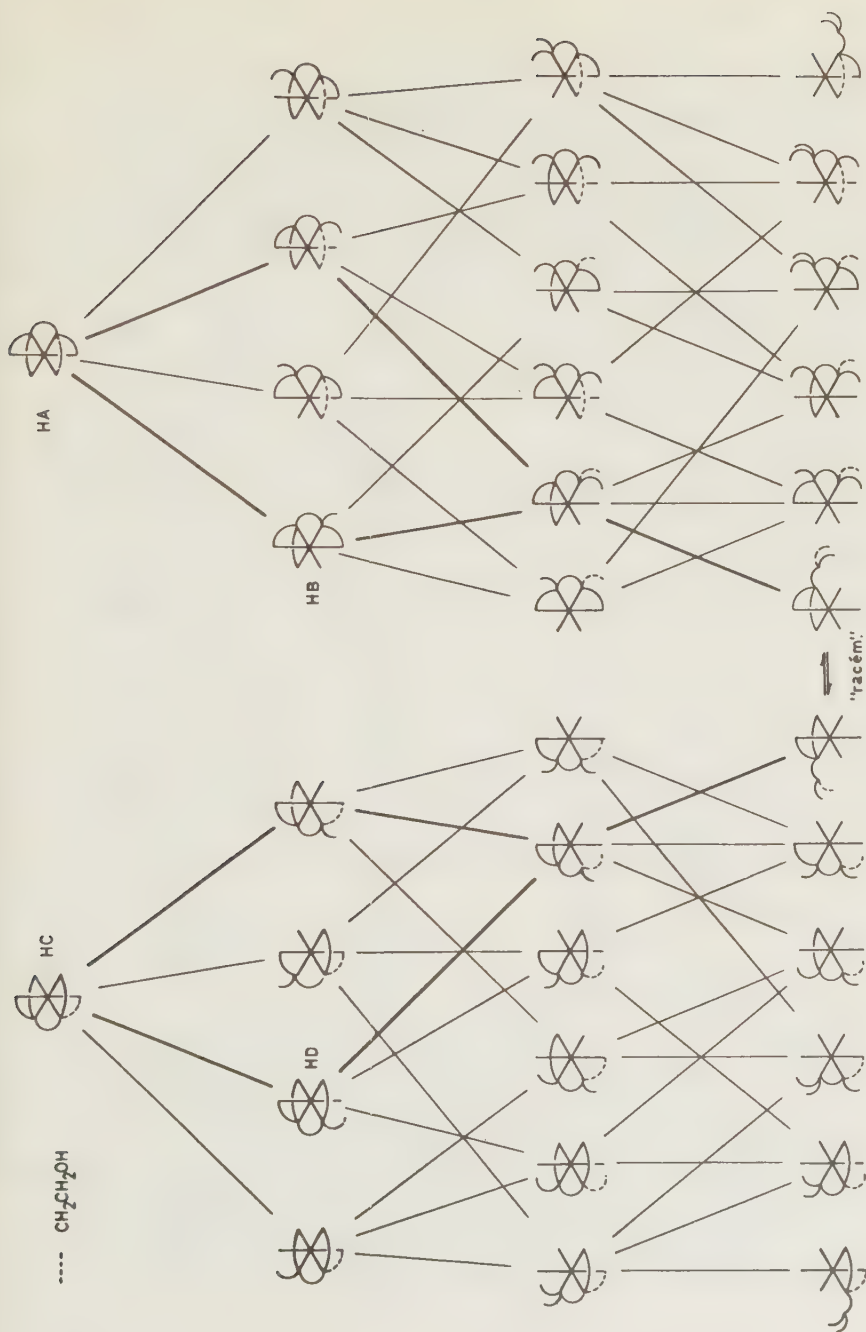


Fig. 41. Schéma stéréochimique de déchélation de Δ -eq et Δ -pol [Co(HETA)]

Tableau 6.3 Déchélation de [Co(HETA)]

Les structures entre parenthèses ne sont pas prises en considération

N	Squelette ligateur	Type	Isomères géométriques	Structures de chél.	Isomères réels, $R(N^2)$	
6		$a_2yy'bc$	$2C_1^*$	5-2	2	
5		a_2ykb	$2C_1^* + C_s$	} 4-2, 4-3, (4-4)	} $\begin{Bmatrix} 2 \\ 2 \\ 4 \end{Bmatrix} 8C_1$	
"		"	"			
"		$abykc$	$5C_1^*$			
4		$aklb$	$3C_1^* + C_s$	} 3-2, 3-3, 3-4	} $\begin{Bmatrix} 4 \\ 4 \\ 2 \\ 2 \end{Bmatrix} 12C_1$	
"		"	"			
"		a_2by	$C_1^* + C_s$	} 3-1		
"		$abcy$	$3C_1^*$			
3		akb	$C_1^* + C_s$	} 2-1, 2-2	} $\begin{Bmatrix} 2R(N^1) \\ 2S(N^1) \\ 2 \\ 2 \end{Bmatrix} 10C_1 + 1\psi C_s$	
"		"	"			
"		"	"			
"		a_2k	$C_s + (C_{2v})$			} 2-1, (2-2)
"		akb	$C_1^* + (C_s)$			

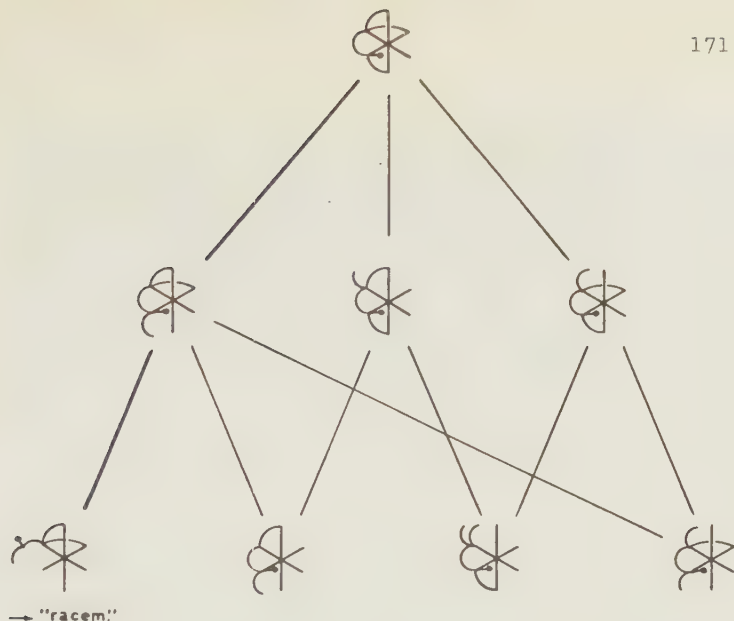
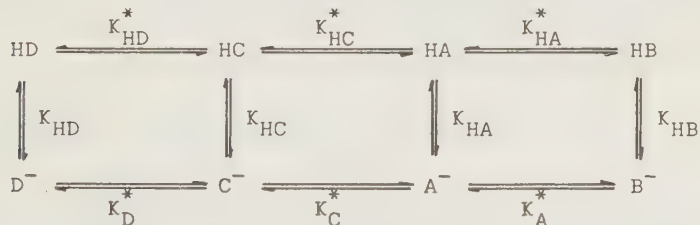


Fig. 42. Déchélation de $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$

pouvoir rotatoire env. 3 à 4 fois plus lente que pour META. Le schéma réactionnel simplifié du système avant sa décomposition permet une estimation grossière de la constante d'équilibre K_C^* :



On peut décrire le système par l'équation simplifiée



les parties non concernées par la mutarotation, supposées en équilibre plus rapide que $C \rightleftharpoons A$ et en admettant que l'équilibre $\text{HC} \rightleftharpoons \text{HA}$ ne contribue que pour une part

négligeable à l'équilibre final, les deux particules étant très peu abondantes si $K_{HC} > K_{HA}$, comme le suggère le groupe acétate en trans par rapport à R-OH. Nous admettrons en outre que le changement de pouvoir rotatoire à 578 nm est aussi faible pour l'équilibre $Y \rightleftharpoons C$ que pour l'équilibre $X \rightleftharpoons A$ (cf. fig. 20a, 29b). En désignant par I la somme $Y + C$ des produits inversés, on obtient pour la concentration totale : $c_0 = [A] + [X] + [I]$. D'où, avec a = fraction molaire de A :

$$[A] = (c_0 - [I])a \quad [X] = (c_0 - [I])(1 - a)$$

Les constantes de [69] extrapolées à 60° ($K_A^* = 15$; $K_{HA}^* = 0,15$; $K_{HA} = 4,4 \times 10^{-6}$; $K_{HB} = 4,4 \times 10^{-8}$) permettent de calculer a à un pH donné, dans la solution initiale. Par approximation, nous supposons que le degré de neutralisation ne varie pas dans la mutarotation. En posant

$$K_{inv} = \frac{[I]}{[A]} = \frac{[I]}{a(c_0 - [I])}$$

par estimations successives de $\Delta\alpha_{lim}([I] = c_0)$ comme limite supérieure du changement de rotation à 578 nm, et en prenant $\Delta\alpha$ effectif aux asymptotes de la courbe $\alpha = f(t)$, on peut calculer le degré approximatif d'inversion, d'où

$$K_{inv} = \frac{\Delta\alpha_{eff}}{a(\Delta\alpha_{lim} - \Delta\alpha_{eff})}$$

et chercher une valeur de $\Delta\alpha_{lim}$ donnant des valeurs cohérentes de K_{inv} à différents pH. A partir des graphes $\alpha(t)$ des mesures 1 - 4 du tableau 4.3.1, on obtient $K_{inv} \approx 1$ ou légèrement inférieur, correspondant à une différence d'énergie libre inférieure à 0,5 kcal/mol. (Notons que le pH de la mesure 4 est assurément trop bas, ayant été mesuré alors que la décomposition finale était déjà amorcée. Une valeur de ~ 6 , cohérente avec le tampon utilisé, concorde de manière

satisfaisante avec les autres valeurs de K_{inv} , de k_{II} et de k_I). Etant donné le changement relativement faible de α_{578} dans la réaction $X \rightleftharpoons A$ et l'hypothèse d'un changement également modeste pour $C \rightleftharpoons Y$, on peut estimer que K_C^* est proche de K_{inv} , donc peu différent de l'unité.

La comparaison avec $[Co(EDTA)]^-$, où $K_{inv} = 1$, montre que le gain de stabilité obtenu en remplaçant un cycle acétate G par un cycle alcool moins tendu n'est pas extrêmement élevé, dans tous les cas pas au point d'exclure pratiquement l'isomère polaire. Le fait qu'une isomérisation analogue ne soit pas observée avec META peut être ramené à plusieurs facteurs, notamment la sensibilité des complexes quinquédentés à la décomposition alcaline. Nous pensons cependant que le groupe alcoolate exerce une influence plus spécifique. Dans un complexe quinquédenté, il est en effet placé en position favorable pour occuper la dernière position de coordination libre. La basicité assez forte de RO^- indique en outre un pouvoir coordinateur appréciable, que traduit la constante K_A^* . Le complexe sexédenté est donc stable comparativement au complexe quinquédenté en milieu neutre et la possibilité d'un twist plus rapide que la décomposition finale résulte de la faible différence d'énergie des isomères équatorial et polaire.

6.4 Conclusions

Les trois ligands dont les complexes ont été étudiés peuvent être sommairement caractérisés par deux alternatives :

- 1) présence (EN3A) d'un hydrogène ionisable sur l'un des azotes ou, au contraire, substitution par un groupe non ionisable (HETA, META)
- 2) présence (HETA) ou absence d'un groupe potentiellement coordinateur différent des groupes acétate du squelette de base.

Dans l'hydrolyse des halogénocomplexes, le terme positif de ces deux alternatives (EN3A, HETA) entraîne une labilité supérieure d'env. 1 ordre de grandeur à celle de META. Cette labilité peut être interprétée comme une participation anchimérique modérée avec HETA et comme un indice en faveur d'un mécanisme de type SAD [117d] avec EN3A. L'hydrolyse des chlorocomplexes catalysée par Hg^{2+} est rapide dans les trois cas à température ambiante, le complexe de META étant à nouveau le moins labile. En outre, dans le cas de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$, cette catalyse produit un intermédiaire auquel on peut assigner la structure $\text{eq-}[\text{Co}(\text{HETA})]$. Ces observations peuvent confirmer le rôle du solvant – associé au groupe amine secondaire par pont hydrogène – dans $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$. Elles illustrent également le rôle déterminant du bras éthanolique dans $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$. Du point de vue stéréochimique, la concordance des constantes de vitesse de premier ordre obtenues par polarimétrie et par spectrophotométrie peut être interprétée comme indiquant la présence d'un seul isomère géométrique en quantités notables dans $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$ et $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-$. Il semble confirmé, en outre, que l'hydrolyse ne s'accompagne pas d'un changement de configuration absolue.

Certains aspects n'ont été abordés que de manière succincte et mériteraient, éventuellement, une étude détaillée. Nous pensons particulièrement à l'examen spectrophotométrique de l'hydrolyse catalysée de $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-$ racémiques. Alors que le bromocomplexe dédoublé donne immédiatement un intermédiaire évoluant vers le produit normal $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ de la réaction selon une loi de premier ordre, ce qui suggère la présence d'un seul isomère géométrique, l'hydrolyse catalysée suivie par spectrophotométrie avec le complexe racémique pourrait révéler plusieurs isomères géométriques, comme le laisse présumer l'hydrolyse spontanée.

Les chlorocomplexes ont été dédoublés par précipitation des diastéréomères les moins solubles avec un antipode de $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{ox})]^+$. En accord avec la composition de ces diastéréomères, des configurations absolues ont été proposées pour $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$, $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Co}(\text{HETA})]$ par comparaison de leurs pouvoirs rotatoires à 4 longueurs d'onde avec ceux de $[\text{Co}(\text{EDTA})\text{Cl}]^{2-}$ et $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$, en admettant que l'hydrolyse des chlorocomplexes conserve la configuration du ligand principal. L'étude de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-$ et $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$ par CD et RMN pourrait se justifier, en relation avec les résultats publiés récemment au sujet de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{NO}_2]^-$ [62].

L'étude chiroptique des aquocomplexes illustre sans équivoque l'importance des deux facteurs qui différencient les ligands examinés ici. Le complexe du ligand portant un hydrogène ionisable sur un des azotes subit une racémisation par un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$, alors que ses congénères dont les deux azotes sont entièrement substitués ne racémisent pas. En l'absence d'un bras potentiellement coordinateur (META), on n'observe apparemment qu'une décomposition du complexe en milieu neutre, la perte complète de pouvoir rotatoire étant obligatoirement associée à la rupture de la liaison cobalt-azote asymétrique. Dans le cas de HETA, en revanche, cette réaction finale très lente est précédée d'une inversion de la configuration absolue du complexe sexdenté, aboutissant à la formation d'un isomère géométrique différent. Cette inversion doit procéder par twist et la constante d'équilibre entre les deux isomères est de l'ordre de 1. Il s'ensuit que la stabilisation obtenue en remplaçant dans $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ un cycle glycinate G par un cycle aminoalcoolate n'est pas très différente de celle que produit le remplacement similaire d'un cycle acétate R.

Le système reste ouvert à une étude pleinement quantitative, mais l'abondance des moyens à mettre en oeuvre, étant donné l'interférence de la décomposition finale dès $\text{pH} \sim 6$, pourrait être disproportionnée à l'intérêt du sujet.

L'étude de la décomposition de $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$, plus simple, pourrait être instructive en donnant la séquence de rupture des cycles de chélation et ouvrir une voie d'approche vers le système $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$. Nous croyons pourtant que l'isolement des isomères $\text{pol-}[\text{Co}(\text{HETA})]$ et congénères et l'étude de leurs propriétés acidobasiques, spectroscopiques et chiroptiques pourrait se justifier. En effet, l'influence d'un groupe carboxylate en trans sur le pK et sur la labilité du groupe alcool ou d'une molécule d'eau de coordination n'est pas connue dans des complexes de ce genre. En outre, le spectre CD présumable pour l'isomère $\text{pol-}[\text{Co}(\text{OETA})]^-$ montre nettement une première bande à faible longueur d'onde, dont la signification est notoire dans la détermination de la configuration absolue, alors que cette bande est escamotée ou très faible dans les isomères équatoriaux $[\text{Co}(\text{OETA})]^-$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$.

7. PARTIE EXPERIMENTALE

=====

7.1 Méthodes et instruments analytiques

Spectres électroniques : spectrophotomètre double-faisceau UNICAM SP800, équipé pour des mesures cinétiques à longueur d'onde fixe ou par enregistrement répété du spectre.

Polarimétrie : polarimètre PERKIN-ELMER 141 (longueur d'onde de la lampe Hg 578,546,436 et 365 nm)

CD et ORD : spectropolarimètre JASCO J-20, de la maison CIBA-GEIGY SA, Bâle. Nous exprimons nos remerciements chaleureux au Dr P.Moser qui nous a donné accès à l'appareil avec une bienveillance précieuse et à M.K.Jekel qui a eu l'amabilité de nous instruire à son maniement et de nous assister lors des mesures.

pH-stat : METROHM Combi-Titrator 53D, équipé d'une électrode de verre combinée METROHM EA 121 (référence Ag/AgCl). Mesures effectuées sous atmosphère d'azote.

Spectres IR : PERKIN-ELMER 521

7.2 Synthèses

EN3A = éthylènediamine-N,N,N'-triacétate

META = N-méthyl-éthylènediamine-N,N',N'-triacétate

HETA = N-hydroxy-2-éthyl-éthylènediamine-N,N',N'-triacétate

7.2.1 $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Le ligand a été préparé selon [71] et engagé directement dans la synthèse de l'aquocomplexe.

La séparation de l'aquocomplexe et des autres produits de la réaction a été réalisée par passage du mélange réactionnel sur Dowex 1X4 (200-400 mesh) en acétate, puis sur Dowex 50WX8 (200-400 mesh) en H^+ . Cette procédure évite la présence de KCl dans le produit. L'aquocomplexe cristallise spontanément par évaporation de la solution contenant les produits neutres et est recristallisé dans l'eau chaude, lavé à l'éthanol et séché sous vide sur KOH.

Analyse : pour $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Litt.[71]: $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$)

calc. :	C 29,45 %	H 4,64 %	N 8,59 %
trouvé :	29,3	4,57	8,60

7.2.2 $\text{Ca}[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]\cdot 2\cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

D'après [64] et [71], par évaporation à sec d'une solution de l'aquocomplexe dans HCl 37% au bain-marie bouillant. Le résidu est refroidi et dissous dans l'eau, puis passé sur échangeur d'anions (Dowex 1X4) en Cl^- et élué par CaCl_2 0,2 M dans HCl 0,05 M. L'éluat est concentré à petit volume à l'évaporateur rotatif (25°C) et le sel de calcium précipité par addition d'éthanol. Le produit est trituré avec de l'éthanol, puis séché sous vide sur KOH.

Le sel de potassium est obtenu par passage d'une solution de sel de calcium sur Amberlite CG50 en K^+ et précipité après concentration de la solution par addition de méthanol, puis séché comme le sel de calcium.

Spectre électronique : $\epsilon_{570} = 225$ $\epsilon_{398} = 206$
 Litt. [71] $\epsilon_{573} = 226$ $\epsilon_{398} = 213$

7.2.3 Dédoublément de $K[Co(EN3A)Cl] \cdot 0,5H_2O$

Une solution de 1,32 g $(+)_D [Co(en)_2ox]Br \cdot H_2O$ (3,6 mmol) [120][121] dans 30 ml d'eau à 60°C est traitée par 0,60 g $AgCH_3COO$. On filtre et on lave $AgBr$ avec 4x5 ml d'eau chaude. On ajoute au filtrat et aux lavages encore chauds une solution de 2,70 g $K[Co(EN3A)Cl] \cdot 0,5H_2O$ (7,2 mmol) dans 20 ml d'eau. Le mélange est refroidi à la glace et la précipitation du diastéréomère $(+)_D [Co(en)_2ox](-)_{546} [Co(EN3A)Cl]$ est amorcée par grattage de la paroi du récipient avec une baguette de verre. On laisse le mélange reposer à la glace pendant 30 min, puis on filtre (le filtrat est conservé pour l'obtention de $K(-)_{546} [Co(EN3A)Cl] \cdot H_2O$) et on lave le diastéréomère à l'eau glacée et à l'éthanol. Les lavages sont jetés. Rendement : 1,84 g.

Le filtrat est immédiatement passé sur une petite colonne d'Amberlite CG50 en K^+ soigneusement lavée à l'eau dégazée pour éliminer les traces d'agent dédoublant, lavé à l'eau glacée et recueilli à froid dans une solution très diluée de HCl , en deux fractions à peu près égales. Le complexe est isolé comme le sel racémique.

Fraction I : 0,57 g, peu actif

Fraction II : 0,52 g $K(-)_{546} [Co(EN3A)Cl] \cdot H_2O$

Le diastéréomère est dissous dans l'eau froide et passé sur Amberlite comme l'autre antipode. Le complexe est isolé comme ci-dessus. Rendement : 0,95 g $K(-)_{546} [Co(EN3A)Cl] \cdot H_2O$

Analyse : pour $K[Co(EN3A)Cl] \cdot H_2O$

calc :	C 25,1 %	H 3,42 %	N 7,32 %
trouvé : $(+)_{546}$	24,7	3,27	7,45
$(-)_{546}$	24,4	3,22	7,77

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{obs}$ (nm)

$(+)_{546}$: -40 (578); +970 (546); +950 (436); +1165 (365)

$(-)_{546}$: +30 " ; -925 " ; -905 " ; -1100 "

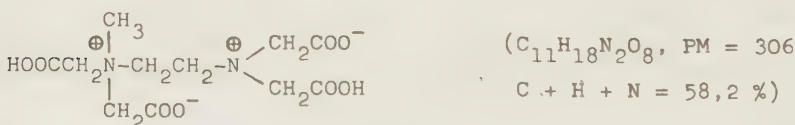
L'agent dédoublant est recueilli quantitativement sous forme de chlorure par élution avec HCl 0,02 N.

7.2.4 $(-)\text{K}_{546}[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

A 30 ml de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M dans HNO_3 1 M, on ajoute 1,06 g $\text{K}(-)\text{K}_{546}[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. La solution vire rapidement au violet. Après env. 10 min. sous agitation, elle est passée sur 50 ml Dowex 50WX8 (200-400 mesh) en H^+ et rincée à l'eau. L'effluent est concentré à 15 ml et le complexe est précipité par addition d'éthanol à froid. Le précipité est filtré et lavé à l'éthanol, puis séché sous vide sur KOH. Rendement : 0,71 g (80%)

7.2.5 H_3META

D'après [70]. Quantité engagée : 50 mmol Meen, 250 mmol ClCH_2COOH (excès p.r. à la théorie : 70%). La moitié du mélange réactionnel a été fixée sur Dowex 50WX8 (200-400 mesh) en H^+ et rincée à l'eau jusqu'à neutralité. Lors de l'élution par NaOH 0,05 N, deux produits incolores apparaissent en quantités à peu près égales. Le premier produit a été cristallisé par évaporation de l'éluat et addition d'une faible quantité d'éthanol et recristallisé de même. L'analyse CHN (C:H:N = 11:18:2, total 58,3%), la courbe de titrage alcalimétrique (un premier domaine fortement acide, $\text{pK} < 4$, suivi d'un domaine tampon de $\text{pK} = 6,05 \pm 0,1$, de moitié plus court que le précédent, PM 305) et le médiocre pouvoir coordinateur du produit sont compatibles avec la formulation



Le spectre IR du produit (fig.43) est apparemment confus, mais n'est pas affecté par la recristallisation.

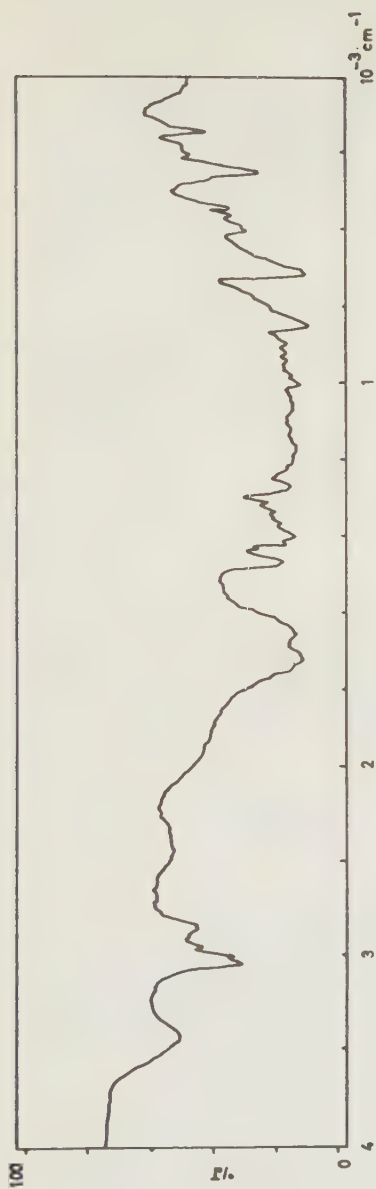


Fig. 43. Spectre IR du produit secondaire, synthèse de H_3META (KBr, 0,5%)

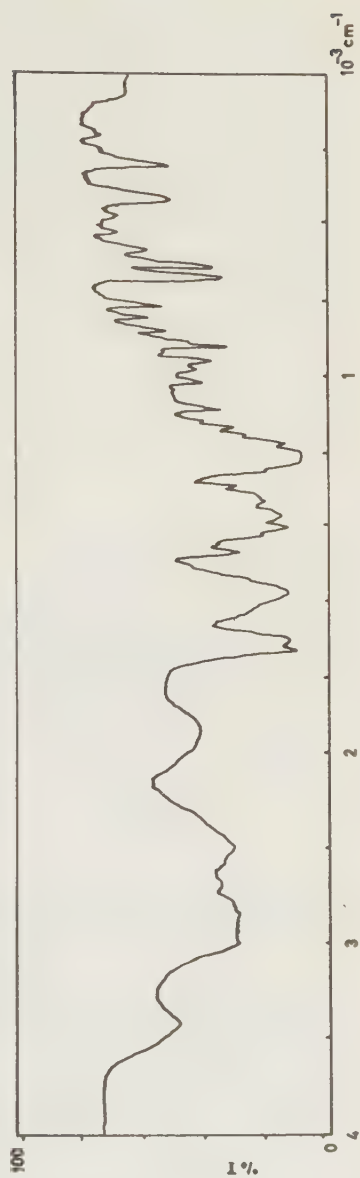


Fig. 44. Spectre IR de H_3META (KBr, 0,5%)

Le second produit élué est l'acide libre H_3META , obtenu sous forme cristalline par précipitation à l'éthanol et séjour d'une semaine au réfrigérateur. Il est recristallisé dans l'eau chaude, par addition d'éthanol jusqu'à formation d'un trouble, puis refroidissement lent en recipient ouvert. Le spectre IR est reproduit dans la fig.44. Titration alcalimétrique : deux points d'équivalence visibles ($pK_1 < 4$, $pK_2 = 5,6 \pm 0,1$), de même consommation de base. PM 250 (calc. 248)

Analyse : pour $C_9H_{16}N_2O_6$

calc. :	C 43,54 %	H 6,50 %	N 11,28 %
trouvé :	43,24	6,46	11,27

P.f. : 207-8°C (Litt.[122] 204-6) (décomp.)

7.2.6 $[Co(META)H_2O] \cdot 0,5H_2O$

La seconde moitié du mélange brut contenant le ligand est traitée comme sous 7.2.1. Le complexe est précipité par addition d'éthanol. Rendement : 3,0 g (36% p.r. à Meen)

Analyse : pour $[Co(META)H_2O] \cdot 0,5H_2O$

calc. :	C 32,6 %	H 4,87 %	N 8,46 %
trouvé :	32,4	4,96	9,03

7.2.7 $Ca[Co(META)Cl]_2 \cdot xH_2O$, $K[Co(META)Cl] \cdot H_2O$

La procédure est la même que sous 7.2.2. Le sel de calcium contenait encore env. 5% de $CaCl_2$ (analyse, spectre, teneur en chlorure), mais n'a pas été purifié davantage. Rendement en $K[Co(META)Cl] \cdot H_2O$: 55% p.r. à l'aquocomplexe.

Analyse : pour $K[Co(META)Cl] \cdot H_2O$

calc. :	C 27,3 %	H 3,81 %	N 7,07 %
trouvé :	27,1	3,80	7,15

Spectre électronique : $\epsilon_{578} = 218$ $\epsilon_{402} = 197$
 Réf. [70] $\epsilon_{578} = 210$ $\epsilon_{403} = 188$

7.2.8 Dédoublément de $K[Co(META)Cl] \cdot H_2O$

D'après [70], modifié selon 7.2.3. Diastéréomère précipité :
 $(+)_D-[Co(en)_2ox](-)_{546}[Co(META)Cl]$.

L'isomère $(+)_{546}$ obtenu est peu actif.

Les produits n'ont pas été purifiés, l'activité optique de l'isomère $(-)_{546}$ étant suffisante pour les mesures cinétiques.

7.2.9 $(-)_{546}[Co(META)H_2O] \cdot 0,5H_2O$

Méthode 7.2.4, avec $(-)_{546}K[Co(META)Cl]$.

Rendement : > 90%

7.2.10 $K[Co(HETA)Br]$, $Na[Co(HETA)Br] \cdot 1,5H_2O$

Selon [105]. $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ a été remplacé par $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ou $CoBr_2$ (préparé in situ par décomposition de carbonate basique par HBr à reflux). H_3HETA (KOCH-LIGHT A.R.) neutralisé par NaOH donne $Na[Co(HETA)Br] \cdot 1,5H_2O$ (Litt.[105] : $Na[Co(HETA)Br] \cdot H_2O$)

Analyse : calc.	:	C 25,9 %	H 3,91 %	N 6,04 %
trouvé :		26,2	4,00	6,02

La neutralisation par KOH [70] donne $K[Co(HETA)Br]$

Analyse : calc.	:	C 26,5 %	H 3,34 %	N 6,18 %
trouvé :		26,7	3,45	6,18

Spectre électronique : $\epsilon_{595} = 224$

Litt. [70] : Na (ou $K?$) $[Co(HETA)Br]$ $\epsilon_{588} = 241$

7.2.11 Dédoublément de $K[Co(HETA)Br]$

D'après [70]. Diastéréomère précipité :

$(-)_{D}[Co(en)_2ox](+)_{546}[Co(HETA)Br]$ (Formation d'iode lors de la décomposition du diastéréomère).

7.2.12 $\text{Ca}[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ par anation

Une solution chaude (70°C) de $\text{K}[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]$ est décomposée par addition de AgCH_3COO et maintenue à 70° pendant une heure. AgBr est filtré et lavé à l'eau chaude. La solution est additionnée de HCl 37% (env. 1 ml par g de bromocomplexe) et évaporée à sec au bain-marie bouillant. Le résidu est refroidi à la glace, dissous dans l'eau froide (100 ml par g de bromocomplexe) et passé sur Dowex 1X4 (200-400 mesh) en Cl^- . Trois bandes apparaissent lors de l'élution par CaCl_2 0,1 M dans HCl 0,05 N. La première bande contient le complexe cherché. Les deux autres bandes présentent des spectres très proches du produit principal. Aucun solide n'a pu être isolé de ces bandes secondaires en raison de la quantité fortement excédentaire de CaCl_2 que contient l'éluat.

Le produit principal est traité comme sous 7.2.2.

Analyse : pour $\text{Ca}[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

calc. :	C 29,5 %	H 4,18 %	N 6,81 %
trouvé :	29,6	4,18	7,39

L'excès considérable d'azote peut être dû à une faible quantité de triméthylamine provenant de la résine.

La conversion en $\text{K}[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ est analogue à 7.2.2.

Analyse : calc. :	C 28,1 %	H 4,01 %	N 6,55 %
trouvé :	28,0	4,16	6,90

Spectre électronique : $\epsilon_{580} = 243$ $\epsilon_{404} = 215$

Litt. [70] $\epsilon_{585} = 278$ $\epsilon_{404} = 221$

7.2.13 $\text{K}[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, synthèse directe

D'après [105]; en neutralisant le ligand avec KOH

Analyse : trouvé : C 28,0 % H 4,11 % N 6,89 %

Spectre électronique identique au produit de 7.2.12.

7.2.14 [Co(HETA)H₂O]·H₂O, à partir de K[Co(HETA)Br]

L'hydrolyse à chaud en présence de charbon actif [69] produit des quantités appréciables de Co²⁺. Pour éviter cette réduction, le bromocomplexe est hydrolysé à chaud sans charbon actif (5 h à 80°). La solution refroidie est passée sur Dowex 50 en H⁺ et la colonne est lavée à l'eau.

L'éluat et les lavages sont concentrés à faible volume et l'aquocomplexe est précipité par addition goutte-à-goutte d'éthanol, filtré et lavé à l'éthanol puis séché sous vide sur KOH. Rendement 80%.

(L'addition d'acétone dans la précipitation est peu probante, des impuretés étant précipitées avec l'aquocomplexe, dont [Co(HETA)]·H₂O).

Titrage alcalimétrique : PM 370 (calc. 370), pK_a = 8,05±0,1

Spectre électronique : $\epsilon_{553} = 248$ $\epsilon_{386} = 208$

après 7 jours en milieu acide : $\epsilon_{549} = 246$ $\epsilon_{383} = 208$

Litt. [69] $\epsilon_{545} = 240$ $\epsilon_{380} = 200$

Analyse : calc.	:	C 32,4 %	H 5,17 %	N 7,57 %
trouvé	:	32,3	4,98	7,67

7.2.15 [Co(HETA)H₂O]·H₂O, par synthèse directe

Une solution de H₃HETA amenée à pH 7,3 avec KOH est additionnée de la quantité calculée de Co(CH₃COO)₂·4H₂O et de H₂O₂ 30% (1 ml par 5 mmol de Co²⁺). La solution vire rapidement au pourpre. Un courant d'air est injecté pendant 48 h dans la solution, qui est ensuite passée sur échangeur d'ions comme pour la synthèse 7.2.1. Le complexe est précipité par addition d'éthanol à la solution concentrée. Le produit obtenu est identique au complexe préparé selon 7.2.14. Les substances retenues par les échangeurs d'ions n'ont pas été analysées. Rendement : 60%.

7.2.16 $(+)_578$ et $(-)_578$ - $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Méthode 7.2.4, avec $\text{K}(-)_{546}$ et $\text{K}(+)_{546}[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]$, resp.

8. RESUME

Une systématique formelle de l'isomérisation géométrique dans les complexes octaédriques inertes a été constituée pour tous les types de ligands unidentés ou pluridentés dont les cycles de chélation ne dépassent pas 7 ou 8 membres.

Les hydrolyses spontanées des halogénocomplexes $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{Cl}]^-(1)$, $[\text{Co}(\text{META})\text{Cl}]^-(2)$, $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Cl}]^-(3a)$ et $[\text{Co}(\text{HETA})\text{Br}]^-(3b)$ en milieu acide ont été examinées par spectrophotométrie dans le domaine visible (EN3A = éthylènediamine-N,N,N'-triacétate, META = N-méthyléthylènediamine-N,N',N'-triacétate, HETA = N-hydroxy-2 éthyléthylènediamine-N,N',N'-triacétate). Les vitesses observées sont indépendantes du pH dans le domaine $2 < \text{pH} < 6$. A $\text{pH} \geq 6,5$ les complexes subissent une décomposition lente. L'hydrolyse est de premier ordre en complexe pour (1) et (2). En revanche, les complexes (3a) et (3b) laissent présumer la présence de plusieurs isomères géométriques.

Les hydrolyses spontanées de (1) et (2) dédoublés ont également été suivies par polarimétrie. Les résultats concordent avec les mesures spectrophotométriques. Il n'a pas été remarqué d'effets dus à des isomères géométriques différents.

L'hydrolyse de (3a) ou (3b) catalysée par Hg^{2+} donne un intermédiaire qui peut être assimilé à $[\text{Co}(\text{HETA})']$ (4), dans lequel le ligand est sexdenté. Le comportement cinétique suggère la présence d'un seul isomère géométrique dans le complexe optiquement actif.

Le système $[\text{Co}(\text{HETA})\text{aq}]$ (5), comprenant $[\text{Co}(\text{HETA})\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Co}(\text{HETA})]$ et leurs bases conjuguées respectives, a été examiné au pH-stat et par spectrophotométrie à $\text{pH} = 7, 8$ et 9 à 40°C . Les complexes du système étudié subissent, à $\text{pH} 7$ déjà, une rupture de liaison Co-carboxylate et donnent, par acidification, des complexes cationiques. La fraction neutre obtenue lors de l'acidification contient au moins

deux particules stables à température ambiante, qui ont pu être partiellement séparées par chromatographie sur Sephadex. Les spectres présumés des deux substances attestent la présence d'un chromophore $\text{cis-CoN}_2\text{O}_4$. Par polarimétrie, le même système de complexes optiquement actifs révèle une mutarotation dont le produit est l'isomère $\text{pol-}[\text{Co}(\text{OETA})]^-$, dans lequel le ligand est sexdenté et le groupe alcool déprotoné. La constante d'équilibre $\text{eq-}/\text{pol-}[\text{Co}(\text{OETA})]^-$ est de l'ordre de 1. La structure du produit inversé est attestée par les spectres CD et ORD. Il est proposé que cette conversion sans rupture de liaison entre deux isomères géométriques de chiralité nette opposée se déroule par un mécanisme twist.

Une étude similaire de $[\text{Co}(\text{EN3A})\text{H}_2\text{O}]$ (6) dédoublé montre une racémisation dont la vitesse est inversement proportionnelle à la concentration en H^+ du milieu. Cette racémisation est discutée sous l'angle d'un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1\text{CB}$ et les paramètres d'activation sont comparés à ceux de la racémisation de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{sarcosinate})]^{2+}$ et de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N-méthyléthylène-diamine})]^{3+}$.

Le complexe $[\text{Co}(\text{META})\text{H}_2\text{O}]$ (7) optiquement actif ne subit pas de racémisation observable. La perte lente du pouvoir rotatoire observée en milieu neutre avec les systèmes (5) et (7) est attribuée à une décomposition. Les résultats obtenus sont interprétés comme une illustration de la rigidité configurationnelle de l'azote tertiaire prochiral des ligands HETA et META dans les complexes de cobalt(III).

Par analogie avec des systèmes connus, des configurations absolues sont proposées pour (1), (5), (6) et (7) optiquement actifs.

9. BIBLIOGRAPHIE

=====

- [1] P.M.McDONNELL, R.F.PASTERNAK, J.Chem.Document. 5, 56 (1965)
- [2] R.F.PASTERNAK, P.M.McDONNELL, Inorg.Chem. 4, 600 (1965)
- [3] J.I.LEGG, B.E.DOUGLAS, J.Amer.Chem.Soc. 88, 2697 (1966)
- [4] Inorg.Chem. 9, 1 (1970)
IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry 1970; Butterworths, London (1971); p.75
- [5] E.L.MUETTERTIES, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5097 (1968)
- [6] E.L.MUETTERTIES, *ibid.* 91, 1636 (1969)
- [7] M.GIELEN, Medel.Vlaamse Chem.Vereniging 31, 201 (1969)
- [8] J.P.COLEMAN, in "Catalysis, Progress and Research", F.Basolo & R.L.Burwell, jr., ed.; Plenum Press, New York (1973)
- [9] D.St.C.BLACK, A.J.HARTSHORN, Coord.Chem.Rev. 9, 219 (1972)
- [10] A.M.SARGESON, G.H.SEARLE, Inorg.Chem. 4, 45 (1965)
- [11] J.I.LEGG, D.W.COOKE, *ibid.* 4, 1576 (1965)
- [12] J.H.WORRELL, D.H.BUSCH, *ibid.* 8, 1563 (1969)
- [13] G.COLOMB, Thèse (en préparation), Université de Neuchâtel
- [14] P.W.SCHNEIDER, J.P.COLLMAN, Inorg.Chem. 7, 2010 (1968)
- [15] D.A.BUCKINGHAM, P.A.MARZILLI, I.E.MAXWELL, A.M.SARGESON, H.C.FREEMAN, Chem.Comm. 1969, 473
- [16] V.A.KATOVIĆ, L.T.TAYLOR, D.H.BUSCH, J.Amer.Chem.Soc. 91, 2122 (1969)
- [17] J.A.WILLIAMS, J.R.AND J.STEELE, Inorg.Chem. 8, 1374 (1969)
- [18] L.J.WILSON, N.J.ROSE, J.Amer.Chem.Soc. 90, 6041 (1968)
- [19] L.J.ZOMPA, J.M.SHINDLER, Chem.Comm. 1971, 65
- [20] G.A.ZABRZEWSKI, C.A.GHILARDI, E.C.LINGAFELTER, J.Amer.Chem.Soc. 93, 4411 (1971)
- [21] B.BOSNICH, R.D.GILLARD, E.D.McKENZIE, G.A.WEBB, J.Chem.Soc. A 1966, 1331
- [22] M.B.ĆELAP, S.R.NIKETIĆ, T.J.JANJIĆ, V.N.NIKOLIĆ, Inorg.Chem. 6, 2063 (1967)
- [23] R.D.GILLARD, N.C.PAYNE, J.Chem.Soc. A 1969, 1197
- [24] J.HIDAKA, Y.SHIMURA, R.TSUCHIDA, Bull.Chem.Soc.Jap. 35, 567 (1962)
- [25] D.W.COOKE, Inorg.Chem. 5, 1141 (1966)
- [26] K.KURODA, Bull.Chem.Soc.Jap. 45, 2176 (1972)
- [27] K.KURODA, K.WATANABE, *ibid.* 44, 1034 (1971)
- [28] C.F.LIU, Inorg.Chem. 3, 680 (1964)
- [29] N.KOINE, N.SAKOTA, J.HIDAKA, Y.SHIMURA, *ibid.* 12, 859 (1973)
- [30] W.H.WOODRUFF, D.W.MARGERUM, *ibid.* 12, 958 (1973)

- [31] W.O.HAWARTH, P.MOORE, N.WINTERTON,
Inorg.Nucl.Chem.Letters 20, 553 (1974)
- [32] G.R.BRUBAKER, D.P.SCHAEFER, J.H.WORRELL, J.I.LEGG,
Coord.Chem.Rev. 7, 161 (1971)
- [33] K.BERNAUER, à paraître dans "Current Topics in Chemistry";
Springer, Heidelberg
- [34] K.IGI, B.E.DOUGLAS, Inorg.Chim.Acta 10, 109 (1974)
- [35] J.D.BELL, G.L.BLACKMER, Inorg.Chem. 12, 836 (1973)
- [36] L.N.SCHOENBERG, D.W.COOKE, C.F.LIU, Inorg.Chem. 7, 2386 (1968)
- [37] J.I.LEGG, D.W.COOKE, B.E.DOUGLAS, Inorg.Chem. 6, 700 (1967)
- [38] H.A.WEAKLIEM, J.L.HOARD, J.Amer.Chem.Soc. 81, 549 (1959)
- [39] B.LEE, Inorg.Chem. 11, 1072 (1972)
- [40] P.F.COLEMAN, J.I.LEGG, J.STEELE, *ibid.* 9, 937 (1970)
- [41] P.J.GARNETT, D.W.WATTS, Inorg.Chim.Acta 8, 293 (1974)
- [42] L.G.MARZILLI, D.A.BUCKINGHAM, Inorg.Chem. 6, 1042 (1967)
- [43] J.I.LEGG, D.W.COOKE, *ibid.* 5, 594 (1966)
- [44] B.B.SMITH, D.T.SAWYER, *ibid.* 7, 922 (1968)
- [45] J.A.WEYH, R.E.HAMM, *ibid.* 7, 2431 (1968)
- [46] K.OKAMOTO, J.HIDAKA, Y.SHIMURA, Bull.Chem.Soc.Jap. 44, 1601 (1971)
- [47] K.OKAMOTO, J.HIDAKA, Y.SHIMURA, *ibid.* 46, 475 (1973)
- [48] J.I.LEGG, B.E.DOUGLAS, Inorg.Chem. 7, 1452 (1968)
- [49] C.W.MARICONDI, B.E.DOUGLAS, *ibid.* 11, 688 (1972)
- [50] W.T.JORDAN, B.E.DOUGLAS, *ibid.* 12, 403 (1973)
- [51] C.W.MARICONDI, C.MARICONDI, *ibid.* 12, 1524 (1973)
- [52] G.H.SEARLE, M.PETKOVIC, F.R.KEENE, *ibid.* 13, 399 (1974)
- [53] B.HALPERN, A.M.SARGESON, K.R.TURNBULL,
J.Amer.Chem.Soc. 88, 4630 (1966)
- [54] D.A.BUCKINGHAM, L.G.MARZILLI, A.M.SARGESON, *ibid.* 89, 825 (1967)
- [55] F.P.DWYER, F.L.GARVAN, *ibid.* 83, 2610 (1961)
- [56] F.MIZUKAMI, H.ITO, J.FUJITA, K.SAITO,
Bull.Chem.Soc.Jap. 44, 3051 (1971)
- [57] G.L.BLACKMER, J.L.SUDMEIER, R.N.THIBEDEA, R.M.WING,
Inorg.Chem. 11, 189 (1972)
- [58] B.B.SMITH, R.H.BETTS, *ibid.* 9, 2585 (1970)
- [59] B.GROSSMAN, Thèse, University of New York, Buffalo N.Y. 1969
- [60] W.H.WOODRUFF, D.W.MARGERUM, M.J.MILANO, H.L.PARDUE, R.E.SANTINI,
Inorg.Chem. 12, 1490 (1973)
- [61] K.SWAMINATHAN, D.H.BUSCH, *ibid.* 1, 256 (1962)
- [62] C.W.MARICONDI, C.MARICONDI, *ibid.* 13, 1110 (1974)
- [63] M.W.S.CHU, D.W.COOKE, C.F.LIU, *ibid.* 7, 2453 (1968)

- [64] F.P.DWYER, F.L.GARVAN, J.Amer.Chem.Soc. 80, 4480 (1958)
- [65] G.M.SMITH, J.L.HOARD, *ibid.* 81, 556 (1959)
- [66] S.STEPHENS, J.Chem.Soc. A 1969, 1723
- [67] R.DYKE, W.C.E.HIGGINSON, J.Chem.Soc. 1960, 1998
- [68] R.A.HAINES, B.E.DOUGLAS, Inorg.Chem. 4, 452 (1965)
- [69] S.P.TANNER, W.C.E.HIGGINSON, J.Chem.Soc. A 1966, 537
- [70] C.W.VAN SAUN, B.E.DOUGLAS, Inorg.Chem. 7, 1393 (1968)
- [71] G.L.BLACKMER, R.E.HAMM, J.I.LEGG, J.Amer.Chem.Soc. 91, 6632 (1969)
- [72] M.L.MORRIS, M.E.BANASIK, J.KNOECK,
Inorg.Nucl.Chem.Letters 10, 331 (1974)
- [73] M.L.MORRIS, D.H.BUSCH, J.Phys.Chem. 63, 340 (1959)
- [74] P.B.WOOD, W.C.E.HIGGINSON, J.Chem.Soc. 1964, 1484
- [75] B.B.SMITH, R.H.BETTS, J.Amer.Chem.Soc. 91, 7749 (1969)
- [76] W.BYERS, B.E.DOUGLAS, Inorg.Chem. 11, 1470 (1972)
- [77] J.A.NEAL, N.J.ROSE, *ibid.* 7, 2405 (1968)
- [78] J.I.LEGG, J.A.NEAL, *ibid.* 12, 1805 (1973)
- [79] L.M.WOODWARD, Thèse, University of Washington, Seattle 1970
- [80] R.N.F.THORNELEY, A.G.SYKES, P.GANS, J.Chem.Soc. A 1971, 1494
- [81] G.ANDEREGG, *Helv.* 47, 1801 (1964)
- [82] E.J.COREY, J.C.BAILAR jr., J.Amer.Chem.Soc. 81, 2620 (1959)
- [83] R.H.BOYD, J.Chem.Phys. 49, 2574 (1968)
- [84] J.E.WILLIAMS, P.J.STRANG, P.von SCHLEYER,
Ann.Rev.Phys.Chem. 19, 531 (1968)
- [85] M.R.SNOW, J.Amer.Chem.Soc. 92, 3610 (1970)
- [86] D.A.BUCKINGHAM, I.E.MAXWELL, A.E.SARGESON, M.R.SNOW,
ibid. 92, 3617 (1970)
- [87] D.A.BUCKINGHAM, I.E.MAXWELL, A.E.SARGESON,
Inorg.Chem. 9, 2663 (1970)
- [88] K.BERNAUER, G.COLOMB, non publié
- [89] N.TANAKA, K.SATO, H.OGINO, Inorg.Nucl.Chem.Letters 8, 93 (1972)
- [90] R.J.MOTEKAITIS, A.E.MARTELL, Inorg.Chem. 13, 550 (1974)
- [91] K.OKAMOTO, J.HIDAKA, Y.SHIMURA, Bull.Chem.Soc.Jap. 46, 3134 (1973)
- [92] B.E.DOUGLAS, R.A.HAINES, J.G.BRUSHMILLER, Inorg.Chem.
2, 1194 (1963)
- [93] C.W.VAN SAUN, B.E.DOUGLAS, Inorg.Chem. 8, 1145 (1969)
- [94] G.SCHWARZENBACH, *Helv.Chim.Acta* 32, 839 (1949)
- [95] P.B.WOOD, W.C.E.HIGGINSON, J.Chem.Soc. 1965, 2116
- [96] I.A.W.SHIMI, W.C.E.HIGGINSON, J.Chem.Soc. 1958, 260
- [97] D.HUGGINS, W.C.DRINKARD, "Reactions of Coordinated Ligands"
(Adv.Chem.Series, Vol.37); R.F.GOULD, ed; p.181 (1963)

- [98] E.I.KARPEISKAYA, Yu.N.TROFIMOV, I.P.YAKOVLEV,
Zh.Neorg.Khim. 17, 2189 (1972)
- [99] R.DYKE, W.C.E.HIGGINSON, J.Chem.Soc. 1963, 2788
- [100] S.P.TANNER, W.C.E.HIGGINSON, J.Chem.Soc.A 1969, 1164
- [101] D.H.BUSCH, K.SWAMINATHAN, D.W.COOKE, Inorg.Chem. 1, 260 (1962)
- [102] W.C.E.HIGGINSON, M.P.HILL, J.Chem.Soc. 1959, 1620
- [103] D.H.BUSCH, J.C.BAILAR jr., J.Amer.Chem.Soc. 75, 4574 (1953)
- [104] K.NAKAMOTO, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2nd ed., J.Wiley (new York) 1971, p.239
- [105] M.L.MORRIS, D.H.BUSCH, J.Amer.Chem. Soc. 78, 5178 (1956)
- [106] L.E.BENNETT, R.H.LANE, M.GILROY, F.A.SEDOR, J.P.BENNETT jr.,
Inorg.Chem. 12, 1200 (1973)
- [107] P.HORRIGAN, R.A.CANELLI, J.R.KASHMANN, C.A.HOFFMANN, R.BAUER,
D.R.BOSTON, J.C.BAILAR jr., Inorg.Chem. 13, 1108 (1974)
- [108] B.DAS SARMA, J.C.BAILAR jr., J.Amer.Chem.Soc. 91, 5958 (1969)
et références contenues dans [107] et [108]
- [109] E.J.COREY, J.C.BAILAR jr., J.Amer.Chem.Soc. 81, 2620 (1959)
- [110] S.C.CHAN, F.LEH, J.Chem.Soc.A 1967, 1730
- [111] K.B.NOLAN, B.R.COLES, R.W.HAY, J.Chem.Soc.Dalton 1973, 2583
- [112] C.S.SPRINGER jr., R.E.SIEVERS, Inorg.Chem. 6, 852 (1967) et
références y contenues
- [113] L.E.ERICKSON, D.C.YOUNG, F.F.L.HO, S.R.WATKINS, J.B.TERRILL,
C.N.REILLEY, Inorg.Chem. 10, 441 (1971)
- [114] D.W.COOKE, Y.A.IM, D.H.BUSCH, Inorg.Chem. 1, 13 (1962)
- [115] R.J.DAY, C.N.REILLEY, Anal.Chem. 36, 1073 (1964)
- [116] K.GARBETT, R.D.GILLARD, J.Chem.Soc.A 1966, 802
- [117a] F.BASOLO, R.G.PEARSON, "Mechanisms of Inorganic Reactions",
2nd ed., J.Wiley (New York) 1967, p.183
- [117b] ibid. p.186
- [117c] " p.279
- [117d] " p.134
- [118] P.B.WOOD, W.C.E.HIGGINSON, J.Chem.Soc.A 1966, 1645
- [119] J.D.CARR, Anal.Chem. 42, 51 (1970)
- [120] F.P.DWYER, I.K.REID, F.L.GARVAN, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1285 (1961)
- [121] W.T.JORDAN, B.J.BRENNAN, L.R.FROEBE, B.E.DOUGLAS,
Inorg.Chem. 12, 1827 (1973)
- [122] J.E.POWELL, D.A.JOHNSON, J.Chromatogr. 74, 269 (1972)

